

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 123, № 3

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

|                                                                                                                                               | Стр. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Ф. Я. Ветухновский. О числе неразложимых сетей и некоторых их свойствах                                                                       | 391  |
| В. А. Диткин. К теории операционного исчисления                                                                                               | 395  |
| Ю. П. Кривенков. Некоторые задачи для уравнения Эйлера — Пуассона — Дарбу                                                                     | 398  |
| Б. М. Левитан. Сопряженные операторы обобщенного сдвига                                                                                       | 401  |
| А. М. Полосуев. О равномерном распределении системы функций, являющейся решением системы линейных конечноразностных уравнений первого порядка | 405  |
| А. Г. Постников. Решение системы конечноразностных уравнений, соответствующей задаче Дирихле, с помощью нормальной последовательности знаков  | 407  |

#### МЕХАНИКА

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Д. М. Климов. Затухание собственных колебаний гироскопа в кардановом подвесе с сухим трением | 410 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### ГИДРОМЕХАНИКА

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| С. В. Валландер. О применении метода особенностей к расчету течений жидкости в радиально-осевых турбинах | 413 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. Ф. Морозов. Единственность симметричного решения задачи о больших прогибах симметрично нагруженной круглой пластины | 417 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### АСТРОНОМИЯ

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Э. К. Герлинг и Л. К. Левский. Продукты космической радиации в метеорите Сихотэ-Алинь | 420 |
| И. Е. Старик, М. М. Шац и Э. В. Соболевич. О возрасте метеоритов                      | 424 |
|                                                                                       | 385 |

- О. А. Ладыженская. Решение «в целом» краевой задачи для уравнений Навье — Стокса в случае двух пространственных переменных . . . . . 427

## ФИЗИКА

- Б. Т. Гейликман. О приближенном решении квантовой задачи многих тел в случае статистики Бозе . . . . . 430  
В. А. Москаленко. К термодинамике сверхпроводимости . . . . . 433  
В. Г. Соловьев. О возможности появления сверхтекучего состояния ядерной материи в случае учета р-р- и п-п-взаимодействий . . . . . 437

## ГЕОФИЗИКА

- Е. Н. Блинова. К вопросу о прогнозе сглаженных значений метеорологических элементов на среднем уровне атмосферы . . . . . 440  
Г. И. Круглякова. Зависимость магнитной восприимчивости солей от содержания в них воды . . . . . 443

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Б. И. Болтакс и В. И. Соколов. О коэффициенте поглощения (ослабления интенсивности) бета-лучей в полупроводниках . . . . . 446  
В. А. Казанцев. Исследование  $K\beta$ -группы рентгеновского спектра марганца в сплавах системы Mn—Ni . . . . . 449  
А. К. Шевелев. О природе твердого раствора бора в альфа-железе . . . . . 453

## ХИМИЯ

- А. В. Аблов и Н. М. Самусь. Комплексные соединения трехвалентного кобальта, содержащие тиомочевину . . . . . 557  
А. А. Бабушкин, Л. А. Грибов и А. Д. Гельман. О характере связи между центральным атомом и некоторыми ненасыщенными молекулами в комплексных соединениях платины . . . . . 461  
А. П. Баллод, С. И. Молчанова, А. В. Топчиев, Т. В. Федорова и В. Я. Штерн. Три вида кинетических кривых взаимодействия метана и пропана с двуокисью азота . . . . . 464  
Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, М. Н. Чумаченко и Н. И. Ларина. Анализ фторорганических соединений. Одновременное микроопределение фтора и азота в органических соединениях . . . . . 468  
К. Ф. Жигач, М. З. Финкельштейн, И. М. Тимохин и А. И. Малинина. Получение препаратов карбоксиметилцеллюлозы для кровезамещающих растворов . . . . . 471  
И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн и Л. Н. Быкова. Исследование механизма реакции самопроизвольного распада озонида калия с применением магнитного метода . . . . . 475  
Б. М. Михайлов и Ф. Б. Турская. Борорганические соединения. Аллильные производные бора . . . . . 479  
Л. Б. Радина, З. В. Пушкарева и З. Ю. Кокоско. О структуре, свойствах и способности к диссоциации на свободные радикалы некоторых производных гидразина. К вопросу о взаимосвязи между химическим строением и способностью к образованию свободных радикалов азота . . . . . 483  
Л. Н. Эссен. Получение разноразмещенных триацитотриаминов четырехвалентной платины . . . . . 487

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- М. Валоух и И. Б. Боровский. Распределение примеси в монокристалле металлического цинка с сотовой субструктурой . . . . . 490  
В. М. Глазов и А. А. Вертман. О поведении антимонидов алюминия, галлия и индия в жидком состоянии . . . . . 492  
Г. И. Зельцер и А. Л. Картужанский. К теории флуктуаций чувствительности кристаллов ядерных фотографических эмульсий . . . . . 495  
Н. Н. Кавтарадзе. О зависимости хемосорбционных свойств металлов от структуры их образцов . . . . . 498  
Л. А. Ловачев. О роли разветвления и обрыва цепей при цепочно-тепловом распространении пламени . . . . . 501  
В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова и К. Т. Очурова. О некоторых закономерностях сольбилизации в белковых системах . . . . . 505  
Е. Е. Сегалова, С. И. Конторович и П. А. Ребиндер. Особенности кинетики пересыщения в водных суспензиях окиси кальция . . . . . 509

|                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| А. П. Блудоров, Л. С. Тузова и А. В. Шишкин. Угленосность нижнего карбона северо-западной Башкирии . . . . .                                                                            | 513 |
| К. В. Боголепов. О верхнемеловых отложениях Енисейского края . . .                                                                                                                      | 517 |
| А. А. Гегельганц, Е. И. Гальперин, И. П. Косминская и Р. М. Кракшина. Строение земной коры центральной части Каспийского моря по данным глубинного сейсмического зондирования . . . . . | 520 |
| М. С. Дюфур, В. И. Дронов и Б. К. Кушлин. К стратиграфии триаса Юго-Восточного Памира . . . . .                                                                                         | 523 |
| М. Е. Зубкович. Использование конхилиофауны для реконструкции некоторых условий палеогеографической обстановки . . . . .                                                                | 526 |
| Н. Н. Лапина. Новые данные по стратиграфии карбона устья р. Лены . .                                                                                                                    | 528 |
| А. А. Никонов и Е. А. Черемисинова. Новые данные о поздне- и послеледниковых морских бассейнах на западе Кольского полуострова . . . . .                                                | 530 |
| Ю. Н. Хильтов. Главнейшие этапы формирования кимберлитов . . . . .                                                                                                                      | 534 |

МИНЕРАЛОГИЯ

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В. И. Кудряшова. Гиrolит из эффузивных траппов среднего течения р. Нижней Тунгуски . . . . . | 538 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| П. И. Дорофеев. Новые данные об олигоценовой флоре д. Белоярки на р. Тавде в Западной Сибири . . . . . | 543 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

ЦИТОЛОГИЯ

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В. Я. Бродский. О качественной гетерогенности рибонуклеиновой кислоты в животных клетках . . . . . | 546 |
| М. К. Захаров. Влияние адреналина на деление клеток в условиях десимпатизации . . . . .            | 550 |

ГЕНЕТИКА

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| С. М. Гершензон и И. А. Киселева. Вызывание направленных наследственных изменений у <i>Drosophila melanogaster</i> . . . . . | 554 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

ГИДРОБИОЛОГИЯ

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. А. Петрова. О фитопланктоне северо-западных заливов Ладожского озера . . . . . | 558 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|

МИКРОБИОЛОГИЯ

|                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Т. Б. Казанская. Влияние соевого масла и его компонентов на стрептомицинообразование . . . . . | 561 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

ООЛОГИЯ

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| С. А. Милейковский. Лунная периодичность нереста у литоральных и верхне-сублиторальных беспозвоночных Белого моря и других морей . . . . . | 564 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Л. С. Гликман. О темпах эволюции ламноидных акул . . . . . | 568 |
|------------------------------------------------------------|-----|

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

|                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| М. А. Малевицкая. О завозе паразита со сложным циклом развития, <i>Bothriocephalus gowkongensis</i> Yen, 1955, при акклиматизации амурских рыб . . . . . | 572 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

CONTENTS

MATHEMATICS

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| F. J. Vetukhnovsky. On the number of undecomposable nets and some of their properties . . . . .                                          | 391 |
| V. A. Ditkin. On the theory of operational calculus . . . . .                                                                            | 395 |
| Yu. P. Krivenkov. Some problems for Euler — Poisson — Darboux equation . . . . .                                                         | 397 |
| B. M. Levitan. Adjoined operators of generalized translation . . . . .                                                                   | 401 |
| A. M. Polosuev. Uniform distribution of a system of functions presenting a solution of linear first order difference equations . . . . . | 405 |
|                                                                                                                                          | 387 |

|                                                                                                                                                                                      | Pages |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A. G. Postnikov. A solution of a set of simultaneous difference equations corresponding to Dirichlet problem by means of a normal sequence of digits                                 | 407   |
| <i>MECHANICS</i>                                                                                                                                                                     |       |
| D. M. Klimov. Damping of the natural oscillations of a gyroscope in a Cardan suspension with dry friction                                                                            | 410   |
| <i>FLUID MECHANICS</i>                                                                                                                                                               |       |
| S. V. Vallander. The method of singularities as applied to designs of liquid flow in radially axial turbines                                                                         | 413   |
| <i>THEORY OF ELASTICITY</i>                                                                                                                                                          |       |
| N. F. Morozov. The uniqueness of the symmetrical solution of a problem concerned with large sags of a symmetrically loaded circular plate                                            | 417   |
| <i>ASTRONOMY</i>                                                                                                                                                                     |       |
| E. K. Gerling and L. K. Levsky. Products of cosmic radiation in the Sikhote-Alin meteorite                                                                                           | 420   |
| I. E. Starik, M. M. Shats and E. V. Sobotovich. On the age of meteorites                                                                                                             | 424   |
| <i>MATHEMATICAL PHYSICS</i>                                                                                                                                                          |       |
| O. A. Ladyzhenskaya. In-the-large solution of the boundary problem for Navier — Stokes equations involving two space variables                                                       | 427   |
| <i>PHYSICS</i>                                                                                                                                                                       |       |
| B. T. Geilikman. On approximate solution of the quantum problem of many bodies in the case of Bose statistics                                                                        | 430   |
| V. A. Moskalenko. On the thermodynamics of superconductivity                                                                                                                         | 433   |
| V. G. Soloviev. On the possibility of superfluid state of nuclear matter when p—p and n—n interactions are taken into account                                                        | 437   |
| <i>GEOPHYSICS</i>                                                                                                                                                                    |       |
| E. N. Blinova. On the forecasting of smoothed values of meteorological elements at the mid-level of the atmosphere                                                                   | 440   |
| G. I. Krugliakova. Magnetic susceptibility of salts as a function of their water content                                                                                             | 442   |
| <i>TECHNICAL PHYSICS</i>                                                                                                                                                             |       |
| B. I. Boltaks and V. I. Sokolov. On the coefficient of absorption (attenuation) of $\beta$ -rays in semiconductors                                                                   | 444   |
| V. A. Kazantsev. An investigation of the $K\beta$ -group of manganese X-ray spectrum in Mn—Ni alloys                                                                                 | 448   |
| A. K. Shevelev. On the nature of solid solutions of boron in alpha-iron                                                                                                              | 453   |
| <i>CHEMISTRY</i>                                                                                                                                                                     |       |
| A. V. Ablov and N. M. Samus. Complex compounds of trivalent cobalt containing thiourea                                                                                               | 457   |
| A. A. Babushkin, L. A. Gribov and A. D. Gelman. The nature of the bond between the central atom and some unsaturated molecules in complex platinum compounds                         | 463   |
| A. P. Ballod, S. I. Molchanova, A. V. Topchiev, T. V. Fedorova and V. J. Shtern. Three types of kinetic curves for the reaction of methane and propane with nitrogen dioxide         | 465   |
| N. E. Gel'man, M. O. Korshun, M. N. Chumachenko and N. I. Larina. Analysis of organofluoric compounds. Simultaneous microdetermination of fluorine and nitrogen in organic compounds | 468   |
| K. F. Zhigach, M. Z. Finkelstein, I. M. Timokhin and A. I. Malinina. Carboxymethylcellulose preparations for blood substituting solutions                                            | 477   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. A. Kasarnowsky, S. I. Raichstein and L. N. Bykova. Investigation of the mechanism of self decomposition of potassium osonide by the magnetic method . . . . .                                                                                                                              | 475 |
| B. M. Mikhailov and F. B. Tutorskaia. Organoboron compounds. Allyl derivatives of boron . . . . .                                                                                                                                                                                             | 479 |
| L. B. Radina, Z. V. Pushkareva and Z. Yu. Kokoshko. Structure of some hydrazine derivatives versus their properties, especially, their ability of dissociation into free radicals. On the relationship between chemical structure and the ability of forming free nitrogen radicals . . . . . | 483 |
| L. N. Essen. The production of variously substituted triacidotriamines of quadrivalent platinum . . . . .                                                                                                                                                                                     | 487 |

## PHYSICAL CHEMISTRY

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| M. Valoukh and I. B. Borovsky. Distribution of impurities in a single crystal of metallic zinc having a honeycomb substructure . . . . .          | 490 |
| V. M. Glazov and A. A. Vertman. The behaviour of the antimonides of aluminium, gallium and indium in the liquid state . . . . .                   | 492 |
| G. I. Zeltser and A. L. Kartuzhansky. On theory of sensitivity fluctuations in crystals of nuclear photographic emulsions . . . . .               | 495 |
| N. N. Kavtaradze. Chemosorptive properties of metal specimens as related to their structure . . . . .                                             | 598 |
| L. A. Lovachev. Branching and rupture of chains as a factor in the thermal chain propagation of flame . . . . .                                   | 501 |
| V. A. Pchelín, V. N. Izmailova and K. T. Ochurova. Some regularities in the solubilization of protein systems . . . . .                           | 505 |
| E. E. Segalova, S. I. Kontorovich and P. Rehbindler. Some features of super-saturation kinetics in aqueous suspensions of calcium oxide . . . . . | 509 |

## GEOLOGY

|                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A. P. Bludorov, L. S. Tuzova and A. V. Shishkin. On the coal-bearing capacity of the Lower Carboniferous in North-West Bashkiria . . . . .                                                | 513 |
| K. V. Bogolepov. On the Upper Cretaceous deposits of the Enisei ridge . . . . .                                                                                                           | 517 |
| A. A. Hagelgantz, E. I. Galperin, I. P. Kosminskaia and R. M. Krakshina. The structure of earth crust in the central part of the Caspian sea from data of deep seismic sounding . . . . . | 520 |
| M. S. Dufour, V. I. Dronov and B. K. Kushlin. On the stratigraphy of the Triassic in the South-Eastern Pamirs . . . . .                                                                   | 523 |
| M. E. Zubkovich. The application of Conchiliofauna in order to restore certain conditions of the paleogeographic scenery . . . . .                                                        | 526 |
| N. N. Lapina. New data on the stratigraphy of the Carboniferous in the issue of the Lena river . . . . .                                                                                  | 528 |
| A. A. Nikonov and E. A. Cheremisina. Recent data on the Late- and Post-glacial sea basins in the west of the Kola peninsula . . . . .                                                     | 530 |
| Yu. N. Khiltov. The most important stages in kimberlite formation . . . . .                                                                                                               | 534 |

## MINERALOGY

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. I. Kudriashova. Gyrolite from effusive traps in the middle reach of the Lower Tunguska river . . . . . | 538 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## PALEONTOLOGY

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| P. I. Dorofeev. Recent data on the Oligocene flora from the village Beloyarka on the Tavda river (West Siberia) . . . . . | 543 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## CYTOLOGY

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. J. Brodsky. On the qualitative heterogeneity of ribonucleic acid in animal cells . . . . .             | 546 |
| M. K. Zakharov. The effect of adrenalin upon cell division under conditions of desympathization . . . . . | 550 |

## GENETICS

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S. M. Hershenzon and I. A. Kiseleva. Induction of controlled hereditary variations in <i>Drosophila melanogaster</i> . . . . . | 554 |
|                                                                                                                                | 389 |

- N. A. Petrova. On the phytoplankton of the north-western bays of Ladoga lake . . . . . 558

## MICROBIOLOGY

- T. B. Kazanskaia. The effect of soya-bean oil and of its components upon the production of streptomycin . . . . . 561

## ZOOLOGY

- S. A. Mileykovsky. Lunar periodicity in the spawning in littoral and upper sub-littoral invertebrates of the White sea and of other seas . . . . . 564

## EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- L. S. Glikman. On the rate of evolution of Lamnoid sharks . . . . . 568

## PARASITOLOGY

- M. A. Malevitskaia. On the importation of *Bothriocephalus gowkongensis* Yen, 1955, a parasite possessing a complex development cycle, in the course of acclimatization of fishes from the Amur river . . . . . 572

## ПОПРАВКИ

В нашей статье, помещенной в ДАН, т. 120, № 1, 1958 г. (Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук и Г. П. Дезидерьев «К вопросу о механизме электролитической полировки металлов и структуре электрополированной поверхности»):

|                          | Напечатано | Следует читать |
|--------------------------|------------|----------------|
| Стр. 101, строка 3 снизу | 100 сек.   | 10 сек.        |
| » 101 » 6 »              | 1150×      | 11500×         |

Г. С. Воздвиженский  
Г. А. Горбачук  
Г. П. Дезидерьев

В статье М. И. Батуева, А. А. Ахрема, А. Д. Матвеевой, А. В. Камерницкого и И. Н. Назарова «Оптическое исследование конформаций некоторых гем-замещенных циклогексанов», помещенной в ДАН, т. 120, № 4, 1958 г., в конце статьи, после формулы следует читать: Не ацетируется в этих условиях; более склонен к дегидратации.

В статье И. Н. Назарова и А. А. Ахрема «Введение дезоксикарбоновой, глицириновой и оксиацетеновой боковых цепей в орто-метилциклогексанон и стереохимия образующихся при этом соединений», помещенной в ДАН, т. 120, № 5, 1958 г., на стр. 1047, строку 5 после верхнего клише следует читать: ...с образованием триола XIX с т. пл. 88–88,5°, который был...

Ф. Я. ВЕТУХОВСКИЙ

# О ЧИСЛЕ НЕРАЗЛОЖИМЫХ СЕТЕЙ И НЕКОТОРЫХ ИХ СВОЙСТВАХ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 28 VI 1958)

В работах Б. А. Трахтенброта (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) показано, что каждая двухполосная сеть есть суперпозиция (в смысле замены ребра на сеть) неразложимых сетей \*, т. е. последние составляют топологический базис, суперпозициями элементов которого можно получить любую сеть. В связи с этим большой интерес представляет изучение неразложимых сетей. Оказывается, что для всех  $n \geq 7$  существуют неразложимые сети с  $n$  ребрами, и, естественно, возникает вопрос о числе таких сетей. Р. Е. Кричевский (<sup>4</sup>) неэффективно показал, что для некоторой последовательности  $\{n_i\}$  число  $\Phi(n_i)$  неразложимых сетей с  $n_i$  ребрами оценивается снизу функцией

$$\left( \frac{Cn_i}{\ln^2 n_i} \right)^{n_i}, \quad (1)$$

причем константа  $C$  не была оценена. Однако ее отыскание представляет интерес, поскольку число  $\Phi^*(n)$  всевозможных неизоморфных сетей с  $n$  ребрами оценивается:

$$\left( \frac{n}{e \ln^2 n} \right)^n < \Phi^*(n) < \left( \frac{2n}{e \ln^2 n} \right)^n.$$

Нижняя оценка может быть легко получена из теоремы 7 (<sup>5</sup>), а верхняя содержится в (<sup>6</sup>). Кроме того, неясно было, для всех ли  $n$  справедлива оценка (1).

В настоящей работе рассматривается нижняя оценка для числа  $\Phi(n)$  неизоморфных неразложимых сетей с  $n$  ребрами. Эффективно строится класс, состоящий из  $\Phi'(n)$  неизоморфных неразложимых сетей такой, что  $\Phi'(n) > \left( \frac{n}{2e \ln^2 n} \right)^n$  для всех достаточно больших  $n$ . Ясно, что  $\Phi(n) \geq \Phi'(n)$ . Кроме того, устанавливаются два критерия неразложимости сети, позволяющие для некоторых, заданных конструктивно, неразложимых сетей и классов сетей доказывать неразложимость без перебора всех подграфов, как того требует определение неразложимой сети.

§ 1. Пусть имеется сеть  $S$ . Здесь и всюду в дальнейшем предполагается сильная связность сети \*\*. Подграф  $G$  сети  $S$  называется подсетью, если он имеет с подграфом  $S \setminus G$  ровно две граничные вершины (к граничным вершинам всегда принадлежат полюса сети  $S$ , входящие в подграф  $G$ ). Подсеть называется *нетривиальной*, если она не есть ребро и не совпадает с  $S$ . Сеть, не имеющая нетривиальных подсетей, называется *неразложимой*. (Эти определения введены Б. А. Трахтенбротом (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) и А. В. Кузнецовым (<sup>3</sup>).)

Будем говорить \*\*\*, что вершина  $A$  управляет вершиной  $B$  (реб-

\* За всеми понятиями, не определяемыми в настоящей статье, отсылаем к (<sup>1-3</sup>).

\*\* Сеть называется *сильно связной*, если через всякое ребро проходит хотя бы одна цепь.

\*\*\* Ср. (<sup>1</sup>), § 3, п. 4.

ром  $\beta$ , подграфом  $\mathfrak{B}$ ), если всякая цепь, содержащая вершину  $B$  (ребро  $\beta$ , подграф  $\mathfrak{B}$ ), проходит через  $A$ .

Сеть называется простой, если она не представляет собой параллельного соединения нескольких сетей и каждая пара вершин соединена не более чем одним ребром.

**Теорема 1.** Для разложимости простой сети  $S$ , состоящей более чем из двух ребер, необходимо и достаточно, чтобы существовала внутренняя вершина  $A$ , управляющая некоторой другой вершиной  $B$ .

**Доказательство.** Необходимость очевидна.

**Достаточность.** Предположим противное. Тогда вершина  $A$  является вполне внутренней (определение 5 <sup>(2)</sup>), и, по лемме 3 <sup>(2)</sup>, ее звезда  $Z_A$  обтекаема (определение 4 <sup>(2)</sup>), т. е. сеть  $S \setminus Z_A$  сильно связна. Если  $B$  — полюс сети  $S$ , то все цепи проходят через  $A$ , и, по теореме 4 <sup>(2)</sup>,  $S$  есть  $\Pi$ -сеть, т. е. разложима. Если же  $B$  — не полюс сети  $S$ , то  $Z_B$  не входит целиком в  $Z_A$ . Но в  $S \setminus Z_A$  через произвольное ребро из  $Z_B \setminus Z_A$  не проходит ни одна цепь, так как любая такая цепь проходила бы (в  $S$ ) через  $B$ , не проходя через  $A$ , что противоречит условию леммы. Следовательно,  $S \setminus Z_A$  не сильно связна.

на, вопреки предположению о неразложимости сети  $S$ . Теорема доказана.

**Теорема 1'.** Для разложимости простой сети  $S$ , состоящей более чем из двух ребер, необходимо и достаточно, чтобы существовала внутренняя вершина  $A$ , управляющая не инцидентным ей ребром  $\beta$ .

**Доказательство** аналогично доказательству теоремы 1.

Система цепей в сети  $S$  называется определяющей для вершины  $B$  (ребра  $\beta$ , подграфа  $\mathfrak{B}$ ), если теоретико-множественное пересечение цепей системы состоит лишь из этой вершины  $B$  (ребра  $\beta$ , подграфа  $\mathfrak{B}$ ) и полюсов сети  $S$ .

**Лемма 1.** Для того, чтобы для вершины  $B$  (ребра  $\beta$ , подграфа  $\mathfrak{B}$ ) существовала определяющая система цепей, необходимо и достаточно, чтобы никакая внутренняя вершина  $A$  не управляла  $B$  ( $\beta$ ,  $\mathfrak{B}$ ).

**Доказательство.** Необходимость очевидна.

**Достаточность.** Определяющей системой цепей для  $B$  ( $\beta$ ,  $\mathfrak{B}$ ) является, например, совокупность всех цепей, проходящих через эту вершину (ребро, подграф). Лемма доказана.

Таким образом, наличие для вершины (ребра, подграфа) определяющей системы цепей и наличие для них же внутренней управляющей вершины взаимно исключают друг друга (аналогично отсутствию).

**Теорема 2.** Для того чтобы сеть  $S$  была неразложимой, необходимо и достаточно, чтобы она была простой и для каждой вершины (ребра) существовала определяющая система цепей. Теорема представляет собой обращение теорем 1 и 1', справедливое в силу леммы 1.

**Следствие.** Если в неразложимой сети соединить ребром две вершины, еще не соединенные ребром и не являющиеся (обе вместе) полюсами сети, то получившаяся сеть будет неразложимой.

§ 2. Построим класс сетей с  $n$  ребрами. Назовем «фермой» сеть с полюсами  $A$  и  $B$  с  $(k+1)$  «перекладинами», изображенную на рис. 1. Соединим  $d$  таких ферм параллельно, отождествив все полюса  $A$  между собой и

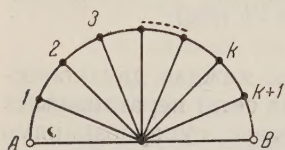


Рис. 1

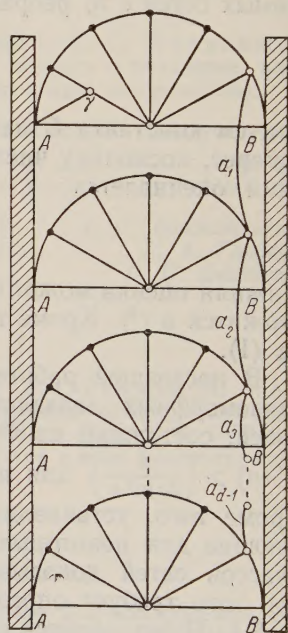


Рис. 2. Черные точки — рабочие вершины, светлые точки — вспомогательные вершины

се полюса  $B$  между собой. Занумеруем фермы, и в первую вставим «насечку»  $\gamma$ , а затем соединим их  $(d-1)$  «связками»  $a_1, a_2, \dots, a_{d-1}$  (рис. 2). Полюса на рис. 2 схематически показаны заштрихованными прямоугольниками. В каждой из ферм выделим «рабочие» и «вспомогательные» вершины (рис. 2). Изображенную на рис. 2 сеть назовем *вспомогательной*. Она содержит  $p = [d(2k+6) + 1]$  ребер (откуда  $kd = \frac{p - (6d+1)}{2}$ ).

Если теперь связать не более чем одним ребром произвольное множество пар рабочих вершин, исключая пары, уже связанные ребром, и пары, состоящие из ребер одной фермы, то получится неразложимая сеть\*, причем для различных множеств пар рабочих вершин сети будут неизоморфными. Число таких пар рабочих вершин равно

$$\frac{kd(kd - [k])}{2} = \frac{(kd)^2}{2} \left(1 - \frac{1}{d}\right) = \frac{(p-c)^2}{8} \left(1 - \frac{1}{d}\right), \text{ где } c = 6d + 1.$$

Чтобы сеть состояла из  $n$  ребер, нужно вставить во вспомогательную сеть  $(n - p)$  ребер, т. е. связать ребрами произвольные  $(n - p)$  допустимых пар рабочих вершин. Тогда число  $\Phi'(n)$  различных неизоморфных сетей, построенных описанным выше способом, равно

$$\Phi'(n) = C_{\frac{p-c}{8}}^{n-p} \left(1 - \frac{1}{d}\right). \quad (2)$$

§ 3. Лемма 2. Для разных множеств пар рабочих вершин сети, построенные в § 2, неизоморфны.

Доказательство. Возьмем две изоморфные сети и убедимся, что изоморфизм устанавливается однозначно, т. е. двум различным множествам пар рабочих вершин не может соответствовать одна сеть. Действительно, полюса отождествляются однозначно из-за различных их степеней. Затем выделяются цепи длины 2; они являются основаниями ферм, которые, в свою очередь, упорядочиваются однозначно по «связкам», так как первая ферма содержит насечку. Рабочие вершины каждой фермы упорядочиваются от входа к выходу однозначно, откуда фермы с одинаковыми номерами в изоморфных сетях отождествляются однозначно; следовательно, это можно сказать и об обеих сетях. Лемма доказана.

Лемма 3. Сети, построенные в § 2, неразложимы.

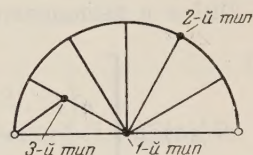


Рис. 3

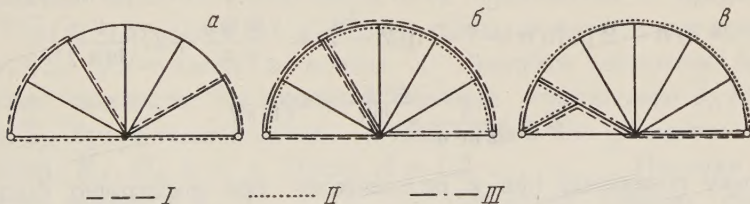


Рис. 4. I — первая цепь, II — вторая цепь, III — третья цепь

Доказательство. Сначала докажем неразложимость вспомогательной сети. Во-первых, легко проверяется, что сеть проста. Во-вторых, для каждой вершины существует определяющая система цепей. Действительно, во вспомогательной сети встречаются три типа вершин (рис. 3). Для 1-го, 2-го и 3-го типов искомая система состоит соответственно из двух (рис. 4 а), трех (рис. 4 б) и трех (рис. 4 в) цепей. Следовательно, по теореме 2, вспомогательная сеть неразложима. Отсюда, по следствию из теоремы 2, вся сеть также неразложима. Лемма доказана.

\* Доказательство см. в § 3, леммы 2 и 3.

§ 4. Теорема 3.  $\Phi(n) > \left(\frac{n}{2e \ln^2 n}\right)^n$  для достаточно больших  $n$ .

Доказательство. Найдем нижнюю оценку для  $\Phi'(n)$ . Обозначим  $\frac{(p-c)^2}{8} \left(1 - \frac{1}{d}\right) = a$ ,  $n - p = b$ . Из (2), приняв  $b^2 < a^2 < b^2(a-b)$ :

$$\begin{aligned} \Phi'(n) = C_a^b &= \frac{a!}{b! (a-b)!} > \frac{a^a}{b^b (a-b)^{a-b}} \frac{V_{2\pi a} e^{-\frac{\theta a}{12b(a-b)}}}{2\pi V_{b(a-b)}} > \\ &> \left(\frac{a}{b}\right)^b \frac{1}{\left(1 - \frac{b}{a}\right)^{a-b} V_{2\pi b}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Преобразуем и оценим снизу  $\frac{1}{(1 - b/a)^{a-b}}$

$$\frac{1}{(1 - b/a)^{a-b}} = \left(1 - \frac{b}{a}\right)^{b-a} = \left(1 - \frac{b}{a}\right)^{\frac{a}{b} \left[\frac{b}{a}(b-a)\right]} > e^{b\left(1 - \frac{b}{a}\right)}.$$

Тогда

$$\Phi'(n) > \left( \frac{ae^{\left(1 - \frac{b}{a}\right)} (2\pi b)^{-\frac{1}{2b}}}{b} \right)^b. \quad (4)$$

Примем, что  $d = [\ln^2 n]$ ,  $k = \left[ \frac{2n}{\ln n} - c \right]$  (тогда  $\frac{2n}{\ln n} > p > \frac{2n}{\ln n} - 2\ln^2 n$  и выполняется (3)). Подставим в (4):

$$\Phi'(n) > \left[ \frac{n \left(1 - \frac{c \ln n}{2n} - \frac{\ln^3 n}{n}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{d}\right) e^{\left(1 - \frac{b}{a}\right)} (2\pi b)^{-\frac{1}{2b}}}{2\ln^2 n \left(1 - \frac{2}{\ln n} + \frac{2\ln^2 n}{n}\right)} \right]^{n \left(1 - \frac{2}{\ln n}\right)} = Z^n,$$

$$\begin{aligned} \ln Z &= \left(1 - \frac{2}{\ln n}\right) \left[ \ln n + 2 \ln \left(1 - \frac{c \ln n}{2n} - \frac{\ln^3 n}{n}\right) + \ln \left(1 - \frac{1}{d}\right) + \right. \\ &\quad \left. + 1 - \frac{b}{a} - \frac{\ln 2\pi b}{2b} - \ln 2 - 2 \ln \ln n - \ln \left(1 - \frac{2}{\ln n} + \frac{2\ln^2 n}{n}\right) \right] = \\ &= \ln n - 2 \ln \ln n + 1 - \ln 2 - 2 + \frac{4 \ln \ln n}{\ln n} + O\left(\frac{1}{\ln n}\right), \end{aligned}$$

$$Z = \frac{n}{2e \ln^2 n} e^{\frac{4 \ln \ln n}{\ln n} + O\left(\frac{1}{\ln n}\right)}.$$

Поскольку показатель при  $e$  положителен при достаточно больших  $n$ , то для таких  $n$   $Z > \frac{n}{2e \ln^2 n}$ , откуда  $\Phi'(n) > Z^n > \left(\frac{n}{2e \ln^2 n}\right)^n$ , и теорема доказана, поскольку  $\Phi(n) \geq \Phi'(n)$ .

Московский государственный университет,  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Трахтенброт, ДАН, 103, № 6, 973 (1955). <sup>2</sup> Б. А. Трахтенброт, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 51, 226 (1957). <sup>3</sup> А. В. Кузнецов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 51, 186 (1957). <sup>4</sup> Р. Е. Кричевский, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 2 (1958). <sup>5</sup> E. N. Gilbert, Bell Syst. Techn. J., 30, № 3, 668 (1951). <sup>6</sup> О. Б. Лупанов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 51, 158 (1957).

В. А. ДИТКИН

# К ТЕОРИИ ОПЕРАЦИОННОГО ИСЧИСЛЕНИЯ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 27 VI 1958)

В 1950—1951 гг. Микусинский <sup>(1)</sup> построил операционное исчисление без всякой связи с теорией преобразования Лапласа. Несмотря на всю привлекательность и изящество этой теории, следует сказать, что в ряде случаев при применении интеграла Лапласа значительно упрощаются различные преобразования и вычисления, связанные с нахождением операционных формул. Поэтому целесообразно для операторного исчисления Микусинского построить аналог преобразования Лапласа. В этой заметке дано такое построение. Ее следует рассматривать как обобщение нашей работы <sup>(2)</sup>.

Обозначим через  $L$  множество всех функций, определенных на интервале  $0 < t < \infty$  и суммируемых в смысле Лебега на любом конечном интервале  $(0, A)$ ,  $A > 0$ . Пусть  $S$  — множество всех функций из  $L$ , для которых интеграл Лапласа

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt, \quad p = \sigma + i\tau, \quad (1)$$

сходится абсолютно, и  $\bar{S}$  — множество их трансформаций Лапласа, т. е. совокупность всех функций  $\bar{f}(p)$ ,  $f(t) \in S$ .

Из известных свойств интеграла Лапласа следует, что  $\bar{S}$  относительно обычных операций сложения и умножения есть кольцо. Константы не принадлежат к кольцу  $\bar{S}$ . Однако произведения  $a\bar{f}(p)$  принадлежат к  $\bar{S}$  при всяком числе  $a$ .

Обозначим через  $\bar{J}_A$  совокупность всех функций из  $\bar{S}$ , представимых в виде  $e^{-pA}\bar{g}(p)$ , где  $\bar{g}(p) \in \bar{S}$ .  $e^{-pA}\bar{g}(p)$  принадлежит к  $S$  для всякой функции  $\bar{g}(p) \in \bar{S}$ .  $\bar{J}_A$  — идеал в кольце  $\bar{S}$ . Построим множество  $\bar{S}_A = \bar{S}/\bar{J}_A$ . Элементами множества  $\bar{S}_A$  являются смежные относительно  $\bar{J}_A$  классы. Как известно,  $\bar{S}_A$  будет тоже кольцом. Будем обозначать элементы множества  $\bar{S}_A$  буквами  $\bar{F}_A, \bar{G}_A$  и т. д. Пусть  $A = 1, 2, \dots, n, \dots$ . Получим последовательность множеств  $\bar{S}_1, \bar{S}_2, \dots, \bar{S}_n, \dots$ . Образует прямую сумму этих множеств\*. Как известно, элементами прямой суммы будут системы  $\bar{F} = \{\bar{F}_1, \bar{F}_2, \dots, \bar{F}_n, \dots\}$ , где  $\bar{F}_n$  — элемент множества  $\bar{S}_n$ .

Прямая сумма есть также кольцо. Если  $\bar{G} = \{\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots, \bar{G}_n, \dots\}$  — другой элемент прямой суммы, то по определению:

$$\bar{F} + \bar{G} = \{\bar{F}_1 + \bar{G}_1, \bar{F}_2 + \bar{G}_2, \dots, \bar{F}_n + \bar{G}_n, \dots\},$$

$$\bar{F} \cdot \bar{G} = \{\bar{F}_1 \cdot \bar{G}_1, \bar{F}_2 \cdot \bar{G}_2, \dots, \bar{F}_n \cdot \bar{G}_n, \dots\}, \quad a\bar{F} = \{a\bar{F}_1, a\bar{F}_2, \dots, a\bar{F}_n, \dots\}.$$

\* Иногда целесообразнее рассматривать прямую сумму колец  $\bar{S}_A$  по всем значениям  $A$  от нуля до бесконечности.

В прямой сумме выделим подмножество, состоящее из всех элементов  $F = \{\bar{F}_1, \bar{F}_2, \dots, \bar{F}_n, \dots\}$ , для которых  $\bar{F}_1 \supset \bar{F}_2 \supset \dots \supset \bar{F}_n \supset \bar{F}_{n+1} \supset \dots$ . Здесь  $\bar{F}_n$  рассматриваются как множества из  $\bar{S}$ . Совокупность всех таких элементов обозначим через  $\mathfrak{M}$ . Нетрудно доказать, что  $\mathfrak{M}$  есть кольцо.

Определим в множестве  $L$ , наряду с обычным понятием суммы функций и произведением функции на число, произведение

$$f(t) * g(t) = \int_0^t f(t-\xi) g(\xi) d\xi, \quad f \in L, \quad g \in L. \quad (2)$$

Как известно, произведение  $f(t) * g(t)$  принадлежит к  $L$  и при таком определении произведения  $L$  будут коммутативным кольцом.

Пусть  $f(t) \in L$ . Рассмотрим интеграл

$$\bar{f}_n(p) = \int_0^n f(t) e^{-nt} dt. \quad (3)$$

Пусть  $\bar{F}_n$  — сложный класс, содержащий функции  $\bar{f}_n(p)$ . Так как

$$\bar{f}_{n+1}(p) - \bar{f}_n(p) = e^{-np} \int_0^1 f(n+\xi) e^{-p\xi} d\xi \in \bar{J}_n,$$

то  $\bar{F}_n \supset \bar{F}_{n+1}$ . Поэтому

$$F = \{\bar{F}_1, \bar{F}_2, \dots, \bar{F}_n, \dots\} \in \mathfrak{M}.$$

Можно показать, что так установленное отображение будет взаимно-однозначным отображением  $L$  на  $\mathfrak{M}$ .

**Теорема 1.** *Кольца  $L$  и  $\mathfrak{M}$  изоморфны.*

Доказательство этой теоремы опирается на тождество

$$\bar{h}_n(p) = \bar{f}_n(p) \bar{g}_n(p) - e^{-np} \int_0^n e^{-pt} dt \int_t^n f(t-\xi+n) g(\xi) d\xi.$$

Здесь  $\bar{g}_n(p)$  определена так же как и  $\bar{f}_n(p)$  (см. (3)), а

$$\bar{h}_n(p) = \int_0^n h(t) e^{-nt} dt, \quad \text{где } h(t) = \int_0^t f(t-\xi) g(\xi) d\xi.$$

Это тождество показывает, что  $\bar{h}_n(p)$  сравнимо с  $\bar{f}_n(p) \bar{g}_n(p)$  по идеалу  $\bar{J}_n$ .

Кольцо  $L$  не имеет делителей нуля. Расширяя его до поля отношения, получим кольцо  $R(L)$  — поле операторов Микусинского. Из теоремы 1 следует, что  $\mathfrak{M}$  не имеет делителей нуля и расширение  $R(\mathfrak{M})$  будет изоморфно полю операторов  $R(L)$ . Поле отношений  $R(\mathfrak{M})$  нетрудно непосредственно построить, и к его исследованию можно привлечь аппарат теории функций комплексного переменного. В частности, можно, пользуясь свойствами индикатора для целых функций вполне регулярного роста, непосредственно доказать отсутствие делителей нуля в кольце  $\mathfrak{M}$ .

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
23 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Mikusiński, *Rachunek operatorów*, Warszawa, 1953. <sup>2</sup> В. А. Диткин, Усп. матем. наук, 2, в. 6 (1947).

Ю. П. КРИВЕНКОВ

НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ  
ЭЙЛЕРА — ПУАССОНА — ДАРБУ

(Представлено академиком И. Н. Векун 30 V 1958)

Из работ <sup>(1,2)</sup> известно, что каждое действительное аналитическое по переменным  $x$  и  $y$  решение  $\omega(x, y)$  уравнения

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} + \frac{c}{y} \frac{\partial \omega}{\partial y} = 0, \quad c = \text{const}, \quad (1)$$

определенное в области, содержащей внутри себя отрезок линии сингулярности  $y = 0$  ( $c \neq 0, -1, -2, \dots$ ), единственным образом определяется своими значениями при  $y = 0$ .

В данной статье, используя определения и обозначения работы <sup>(5)</sup>, для уравнения (1) рассматриваем следующие три задачи с данными на линии  $y = 0$ .

Задача  $C_1$ . На интервале  $L$  задана функция  $f_1(x)$ . В области  $T$  найти решение  $\omega(x, y) \in E_c(T)$  ( $c \geq 1$ ), удовлетворяющее на  $L$  условию

$$\omega(x, 0) = f_1(x). \quad (2)$$

Задача  $C_2$ . На интервале  $L$  заданы две функции  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$ . В области  $T$  найти решение  $\omega(x, y) \in E_c(T)$  ( $-1 < c < 0, 0 < c < 1$ ), удовлетворяющее на  $L$  условию (2) и условию

$$\lim_{y \rightarrow 0} y^c \frac{\partial \omega}{\partial y} = f_2(x). \quad (3)$$

Задача  $C_3$ . На интервале  $L$  заданы две функции  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$ . В области  $D = T \cup L \cup \bar{T}$  найти решение  $\omega(x, y) \in E_c(D)$  ( $-1 < c < 0, 0 < c < 1$ ), удовлетворяющее на  $L$  условиям (2) и (3).

Теорема 1. Решение задачи  $C_1$  для уравнения (1) при  $c \geq 1$  в области  $T$  существует тогда и только тогда, когда существует аналитическая в  $T$  функция  $\varphi(z)$ , принимающая на  $L$  действительные значения  $f_1(x)$ .

Достаточность теоремы следует из рассмотренного в работе <sup>(3)</sup> представления решений уравнения (1) при  $c \geq 1$ , а необходимость — из доказанной там же возможности представления любого решения  $\omega(x, y) \in E_c(T)$  ( $c \geq 1$ ) через аналитическую функцию  $\varphi(z)$  в области класса  $B$  и из работы <sup>(6)</sup> — в произвольной области.

Теорема 2. Для существования решения задачи  $C_2$  уравнения (1) при  $(-1 < c < 0, 0 < c < 1)$  в области  $T$  достаточным является выполнение хотя бы одного из условий:

а) существование двух аналитических в  $T$  функций  $\varphi(z)$  и  $\psi(z)$ , принимающих на  $L$ , соответственно, действительные значения

$$\varphi(x) = f_1(x); \quad (4)$$

$$\psi(x) = \left(\frac{1}{1-c}\right)^c f_2(x); \quad (5)$$

б) существование в  $T$  сопряженного решения и существование аналитической в  $T$  функции  $\varphi(z)$ , удовлетворяющей на  $L$  условию (4);

в) существование в  $T$  сопряженного решения и существование аналитической в  $T$  функции  $\psi(z)$ , удовлетворяющей на  $L$  условию (5).

Доказательство теоремы в случае пункта а) следует непосредственно из представлений, рассмотренных в работах (4, 5). В случае пункта б) с помощью функции  $\varphi(z)$  в  $T$  строим первый член  $\omega_1(x, y)$  указанных представлений, который удовлетворяет на  $L$  условиям:

$$\omega_1(x, 0) = \varphi(x); \quad (6)$$

$$\lim_{y \rightarrow 0} y^c \frac{\partial \omega_1}{\partial y} = 0. \quad (7)$$

Тогда с помощью сопряженного решения  $\omega^*(x, y)$  строим искомое решение задачи  $C_2$  в виде  $\omega(x, y) = 2\omega_1(x, y) - \omega^*(x, y)$ . Случай в) теоремы рассматривается аналогично.

Следствие. Если каждое из значений (4) и (5) на  $L$  действительно и аналитично, то найдется такая область  $T'$ , примыкающая к  $L$ , в которой существует решение задачи  $C_2$ .

Теорема 3. Для существования решения задачи  $C_3$  в области  $D = T \cup L \cup \bar{T}$  для уравнения (1) при  $(-1 < c < 0, 0 < c < 1)$  условие а) теоремы 2 является необходимым и достаточным.

Достаточность следует непосредственно из рассмотренных в работах (4, 5) представлений решений в области  $D$ , необходимость вытекает из доказанной там же возможности соответствующего представления в  $D$  любого решения  $\omega(x, y) \in E_c(D)$ ,  $D = T \cup L \cup \bar{T}$ , и существования аналитических в  $T$  функций  $\varphi(z)$  и  $\psi(z)$ , удовлетворяющих на  $L$  условиям (4) и (5). Непосредственно из работ (3-5) следует, что решения задач  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  единственны.

Рассмотрим вопрос корректности решений задач  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ . Подобласть, принадлежащую  $T$  и примыкающую к отрезку  $L' \cup \{a, b\} \subset L$ , обозначим через  $T'$ , ее замыкание — через  $\tilde{T}'$ , а замыкание  $T' \cup L' \cup \bar{T}'$ , обозначим через  $\tilde{D}'$ .

Решения  $\omega(x, y)$  задачи  $C_1$ , принадлежащие классу  $\{\omega(x, y)\}$ , корректны в  $T$ , если для любого  $E > 0$  и для любой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$  найдется такое  $m > 0$ , что для любого  $\omega(x, y) \in \{\omega(x, y)\}$  и удовлетворяющего на  $L$  условию

$$|\omega(x, 0)| < m, \quad (8)$$

неравенство

$$|\omega(x, y)| < E \quad (9)$$

выполняется для всех точек  $\tilde{T}'$ .

Решения  $\omega(x, y)$  задачи  $C_2$ , принадлежащие классу  $\{\omega(x, y)\}$ , корректны в  $T$ , если для любого  $E > 0$  и для любой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$  найдется такое  $m > 0$ , что для любого  $\omega(x, y) \in \{\omega(x, y)\}$  и удовлетворяющего на  $L$  условию (8) и условию

$$\lim_{y \rightarrow 0} \left( \frac{|y|}{1-c} \right)^c \left| \frac{\partial \omega}{\partial y} \right| < m, \quad (10)$$

неравенство (9) выполняется для всех точек  $\tilde{T}'$ .

Решения  $\omega(x, y)$  задачи  $C_3$ , принадлежащие классу  $\{\omega(x, y)\}$ , корректны в  $D = T \cup L \cup \bar{T}$ , если для любого  $E > 0$  и для любой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$  най-

дётся такое  $m > 0$ , что для любого  $w(x, y) \in \{w(x, y)\}$ , удовлетворяющего на  $L$  условиям (8) и (10), неравенство (9) выполняется для всех точек  $\tilde{D}'$ .

Предположим в дальнейшем, что  $w(x, y) \in E_c^*(T)$ ,  $T \in B$ , при  $-1 < c < 0$  и  $w(x, y) \in E_c(T)$  при  $c > 0$ .

**Лемма 1.** Если семейство решений  $\{w(x, y)\}$  и семейство сопряженных им решений  $\{w^*(x, y)\}$  равномерно ограничены в  $T$ , то соответствующие им из представлений (3) из (4) и (9) из (5) семейства функций  $\{\varphi(z)\}$  и  $\{\psi(z)\}$  равномерно ограничены в любой области  $\tilde{T}' \subset T \cup L$ .

**Доказательство.** Так как для каждого  $w(x, y)$  из  $\{w(x, y)\}$  существует сопряженное решение  $w^*(x, y)$ , то  $w(x, y)$  представляется в  $T$  в виде двух членов:  $w(x, y) = w_1(x, y) + w_2(x, y)$  (при  $c \geq 1$   $w_2(x, y) \equiv 0$ ), а соответствующие  $w^*(x, y)$  из  $\{w^*(x, y)\}$  в виде  $w(x, y) = w_1(x, y) - w_2(x, y)$ . Поэтому каждое из семейств  $\{w_1(x, y)\}$  и  $\{w_2(x, y)\}$  в  $T$  ограничено.

Для доказательства ограниченности семейства  $\{\varphi(z)\}$  в любой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$ , допустим противное: допустим, что в то время как семейство  $\{w_1(x, y)\}$  равномерно ограничено в  $T$ , семейство  $\{\varphi(z)\}$  неограничено в некоторой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$ . Это значит, что найдется последовательность функций  $\varphi_n(z)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) из  $\{\varphi(z)\}$  и последовательность точек  $z_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) из  $\tilde{T}'$ , таких, что при  $n \rightarrow \infty$   $|\varphi_n(z_n)|$  монотонно стремится к бесконечности. Последовательность точек  $z_n$  в  $\tilde{T}'$  имеет по крайней мере одну точку сгущения  $\alpha$ . Последовательность решений  $w_{1n}(x, y)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), соответствующая функциям  $\varphi_n(z)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), ограничена в  $T$  и компактна в любой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$ . Поэтому в  $T$  существует подпоследовательность решений  $w_{1n_k}(x, y)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), сходящаяся к функции  $w_{10}(x, y)$ , определенной в  $T$ , которая обладает равным нулю пределом (7), т. е.  $w_{10}(x, y) \in N_c(T)$ . Последнее указывает на то, что в  $T$  существует некоторая аналитическая функция  $\varphi_0(z)$ , удовлетворяющая на  $L$  условию  $\varphi_0(x) = w_{10}(x, y)$ .

Подпоследовательность аналитических в  $T$  функций  $\varphi_{n_k}(z)$ , соответствующая  $w_{1n_k}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), ввиду монотонности  $|\varphi_n(z)|$  в точках  $z_n$ , в окрестности точки  $\alpha$  стремится к бесконечности. Кроме того, так как на  $L$   $\varphi_{n_k}(z) = w_{1n_k}(x, 0)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), то  $\varphi_{n_k}(x)$  на  $L$  сходится к  $\varphi_0(x)$ .

В силу корректности задачи Коши для решений уравнения Лапласа (7) получим, что для любого  $E$  и любой  $\tilde{T}' \subset T \cup L$  найдется такое  $m > 0$ , что для любой  $\varphi_{n_k}(z)$ , удовлетворяющей на  $L$  условию  $|\varphi_{n_k}(x) - \varphi_0(x)| < m$ , неравенство  $|\varphi_{n_k}(z) - \varphi_0(z)| < E$  выполняется для всех точек  $\tilde{T}'$ . Так как  $\varphi_0(z)$  определена в  $T$  и ограничена в любой области  $\tilde{T}^* \subset T \cup L$ , то, начиная с некоторого  $k_0 > 0$ , для всех  $k > k_0$  функции  $\varphi_{n_k}(z)$  будут ограничены в  $\tilde{T}'$ , а значит и в точке  $\alpha$ . Последнее противоречит принятому ранее предположению, поэтому семейство  $\{\varphi(z)\}$  равномерно ограничено в  $\tilde{T}'$ .

Аналогично доказывается ограниченность семейства  $\{\psi(z)\}$  в любой области  $\tilde{T}' \subset T \cup L$ . Лемма доказана.

**Теорема 4.** Решения  $w(x, y)$  задачи  $C_1$  в области  $T$  для уравнения (1) при  $c \geq 1$  корректны в классе ограниченных решений.

**Теорема 5.** Решения  $w(x, y)$  задачи  $C_2$  в области  $T$  для уравнения (1) при  $(-1 < c < 0, 0 < c < 1)$  корректны в классе решений, обладающих сопряженными и равномерно ограниченными вместе с сопряженными решениями.

Теорема 6. Решения  $w(x, y)$  задачи  $C_3$  в области  $D$  для уравнения (1) при  $(-1 < c < 1)$  и  $(0 < c < 1)$  корректны в классе ограниченных решений.

Так как доказательства этих теорем аналогичны, приведем только доказательство теоремы 5.

В области  $T$ , по предыдущей лемме, совокупность ограниченных решений порождает два ограниченных в любой области  $\tilde{T}' \subset T \cup L$  семейства аналитических функций  $\{\varphi(z)\}$  и  $\{\psi(z)\}$ .

Из работы (7) следует, что такие семейства корректны в  $T$ , т. е. для любого  $E_1 > 0$  и любой области  $\tilde{T}' \subset T \cup L$  существует такое  $m > 0$ , что для всех функций  $\varphi(z)$  из  $\{\varphi(z)\}$  и  $\psi(z)$  из  $\{\psi(z)\}$ , удовлетворяющих на  $L$  условиям:

$$|\varphi(x)| < m, \quad |\psi(x)| < m,$$

условия  $|\operatorname{Re} \varphi(z)| < E_1$  и  $|\operatorname{Re} \psi(z)| < E_1$  выполняются для всех  $z$  из области  $\tilde{T}'$ . Поэтому, на основе представлений работ (3-6), для всех точек области  $\tilde{T}'$  при  $0 < c < 1$  имеем неравенство:

$$w(x, y) < E_1 \left[ 1 + \left( \frac{d}{1-c} \right)^{1-c} \right]$$

( $d$  — диаметр области  $T$ ). При значениях  $c$  из интервала  $-1 < c < 0$  наряду с доказанной ограниченностью семейства  $\{\operatorname{Re} \varphi(z)\}$  в  $\tilde{T}'$ , согласно (7) имеем равномерную ограниченность значений градиента  $\{\operatorname{grad} \operatorname{Re} \varphi(z)\}$ , а поэтому и равномерную ограниченность производной  $|d\varphi/dz| \leq K$ .

Отсюда из представления (9) работы (5) для всех точек области  $\tilde{T}'$  справедливо

$$|w(x, y)| < \frac{d}{1+c} K + E_1 + \left( \frac{d}{1-c} \right)^{1-c} E_1.$$

Выбрав

$$E_1 = \frac{E}{1 + \left( \frac{d}{1-c} \right)^{1-c}} \quad \text{при } 0 < c < 1;$$

$$E_1 = \frac{E + \left( \frac{d}{1+c} \right) K}{1 + \left( \frac{d}{1-c} \right)^{1-c}} \quad \text{при } -1 < c < 0,$$

завершим доказательство теоремы.

Выражаю благодарность моему руководителю И. Н. Векуа.

Московский физико-технический  
институт

Поступило  
27 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Weinstein, Trans. Am. Math. Soc., **63**, 342 (1948). <sup>2</sup> A. G. Mackie, J. Ration. Mech. and Anal., **4**, № 5, 733 (1955). <sup>3</sup> Ю. П. Кривенков, ДАН, **116**, № 3 (1957). <sup>4</sup> Ю. П. Кривенков, ДАН, **116**, № 4 (1957). <sup>5</sup> Ю. П. Кривенков, ДАН, **123**, № 2 (1958). <sup>6</sup> P. Henrici, Proc. Am. Math. Soc., **8**, № 1 (1957). <sup>7</sup> М. М. Лаврентьев, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, № 6 (1956).

Б. М. ЛЕВИТАН

# СОПРЯЖЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ ОБОБЩЕННОГО СДВИГА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 VI 1958)

1. Пусть  $V_n$  — действительное дифференцируемое многообразие и  $T^s$  — определенное на  $V_n$  семейство операторов обобщенного сдвига (см. (1)). Пусть  $m(E)$  — вполне аддитивная мера на  $V_n$ . Определим семейство сопряженных операторов  $\tilde{T}^s$  с помощью равенства

$$\int_{V_n} T_i^s f(t) \overline{g(t)} dm_i(t) = \int_{V_n} f(t) \overline{\tilde{T}_i^s g(t)} dm(t). \quad (1)$$

В работе (2) нами изучались свойства сопряженных операторов. Некоторые из этих свойств не зависят от меры  $m$ , но наиболее глубокие из свойств сопряженных операторов существенно зависят от меры.

Потребуем, чтобы сопряженные операторы удовлетворяли условиям:

а) в некоммутативном случае

$$\tilde{T}_s^r T_i^s f(t) = T_i^s \tilde{T}_i^r f(t); \quad (2)$$

б) в коммутативном случае

$$\tilde{T}_i^s T_i^r f(t) = T_i^r \tilde{T}_i^s f(t). \quad (3)$$

Можно показать, что в коммутативном случае для  $f(t)$  из подпространства  $M$  (см. условие 3° обобщенного сдвига в (1)) условия (2) и (3) эквивалентны. Поэтому мы ограничимся в дальнейшем изучением свойства (2).

Мы рассмотрим в этой заметке случай II (см. (1)). Итак,  $u(s, t) = T_i^s f(t)$  есть решение задачи Коши

$$\tilde{N}_{\alpha; s} u = N_{\alpha; t} u; \quad (4)$$

$$u|_{s=0} = f(t); \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial^{\lambda} u}{\partial s_1^{\lambda_1} \dots \partial s_n^{\lambda_n}} \right|_{s=0} = h_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} f(t), \quad (6)$$

где  $\tilde{N}_{\alpha; s}$  и  $N_{\alpha; t}$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, n$ ) — дифференциальные операторы второго порядка.

Теорема 1. Обозначим через  $N_{\alpha; t}^*$  операторы, сопряженные для операторов  $N_{\alpha; t}$  относительно меры  $m$ .

Функция  $v(s, t) = \tilde{T}_t^s g(t)$  является единственным решением следующей задачи Коши

$$\bar{N}_{\alpha; s} v = N_{\alpha; t}^* v; \quad (7)$$

$$v|_{s=0} = g(t); \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial^\lambda v}{\partial s_1^{\lambda_1} \dots \partial s_n^{\lambda_n}} \right|_{s=0} = \bar{h}_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} g(t), \quad (9)$$

где  $\bar{N}_{\alpha; s}$  — операторы с комплексно сопряженными коэффициентами.

Доказательство. Обозначим через  $h(s)$  левую (а стало быть и правую) часть равенства (1) и применим к  $h(s)$  оператор  $N_{\alpha; s}$ . Мы получим (используя условие коммутирования  $N_{\alpha; s} T_t^s f(t) = T_t^s N_{\alpha; t} f(t)$ )

$$\begin{aligned} N_{\alpha; s} h(s) &= \int_{V_n} T_t^s N_{\alpha; t} f(t) \overline{g(t)} dm(t) = \int_{V_n} f(t) \overline{N_{\alpha; t}^* \tilde{T}_t^s g(t)} dm(t) = \\ &= \int_{V_n} f(t) N_{\alpha; s} \overline{\tilde{T}_t^s g(t)} dm(t). \end{aligned}$$

Отсюда и из произвольности функции  $f(t)$  следует уравнение (7). Полагая в (1)  $s=0$ , получим условие (8). Дифференцируя (1)  $\lambda_1$  раз по  $s_1$ ,  $\lambda_2$  раза по  $s_2$  и т. д.,  $\lambda_n$  раз по  $s_n$  и полагая затем  $s=0$ , получим условие (9).

Если операторы  $T^s$  преобразуют действительные функции в действительные, то коэффициенты операторов  $\tilde{N}_{\alpha; s}$  и  $N_{\alpha; t}$  и числа  $h_{\lambda_1, \dots, \lambda_n}$  действительны. В этом случае система (7) (8), (9) принимает вид

$$N_{\alpha; s} v = N_{\alpha; t}^* v; \quad (7)$$

$$v|_{s=0} = g(t); \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial^\lambda v}{\partial s_1^{\lambda_1} \dots \partial s_n^{\lambda_n}} \right|_{s=0} = h_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} g(t). \quad (9)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать действительный случай.

2. Пусть

$$N_{\alpha; t}(f) = a_{\alpha}^{ij}(t) \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial t_j} + b_{\alpha}^i(t) \frac{\partial f}{\partial t_i} + c_{\alpha}(t) f$$

с действительными коэффициентами и пусть мера  $m(E)$  в локальных координатах может быть представлена в виде

$$m(E) = \int_E a(t) dt_1 \dots dt_n,$$

где  $a(t)$  — действительная дифференцируемая функция. Нетрудно проверить, что в этом случае сопряженные операторы  $N_{\alpha; t}^*$  имеют вид

$$N_{\alpha; t}^*(g) = \frac{1}{a(t)} \left[ \frac{\partial^2}{\partial t_i \partial t_j} (a a_{\alpha}^{ij} g) - \frac{\partial}{\partial t_i} (a b_{\alpha}^i g) + c_{\alpha} a g \right]. \quad (10)$$

Теорема 2. Для того чтобы сопряженные операторы удовлетворяли условию (2), необходимо и достаточно, чтобы для произвольной функции  $f(t)$  выполнялось условие

$$N_{\alpha; s} T_t^s f(t) = T_t^s N_{\alpha; t}^* f(t). \quad (11)$$

Доказательство. Так как

$$N_{\alpha; t}(f) = \left. \frac{\partial^2 T_t^s f(t)}{\partial s_\alpha^2} \right|_{s=0}, \quad N_{\alpha; t}^*(f) = \left. \frac{\partial^2 \tilde{T}_t^s f(t)}{\partial s_\alpha^2} \right|_{s=0},$$

то (11) следует из (2).

Чтобы доказать, что (2) следует из (11), введем обозначения:

$$\Phi(s, r, t) = \tilde{T}_s^r T_t^s f(t), \quad \Psi(s, r, t) = T_t^s \tilde{T}_t^r f(t).$$

Функция  $\Phi(s, r, t)$  по переменным  $s$  и  $r$  есть решение следующей задачи Коши:

$$N_{\alpha; r} \Phi = N_{\alpha; s}^* \Phi; \quad (12)$$

$$\Phi|_{r=0} = T_t^s f(t); \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial^\lambda \Phi}{\partial r_1^{\lambda_1} \dots \partial r_n^{\lambda_n}} \right|_{r=0} = h_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} T_t^s f(t). \quad (14)$$

Покажем, что  $\Psi$  также удовлетворяет этим условиям.

Условия (13) и (14) проверяются непосредственно. Проверим уравнения (12). Мы имеем, используя (7') и (11):

$$N_{\alpha; r} \Psi = T_t^s N_{\alpha; r} \tilde{T}_t^r f(t) = T_t^s N_{\alpha; t}^* \tilde{T}_t^r f(t) = N_{\alpha; s}^* \Psi.$$

Замечание. Дифференцируя равенство (11) дважды по  $t_\beta$  и полагая затем  $t = 0$ , мы получим

$$\tilde{N}_{\beta; s} N_{\alpha; s}^*(f) = N_{\alpha; s}^* \tilde{N}_{\beta; s}(f). \quad (15)$$

Таким образом, условие (15) является следствием условия (11). Можно показать, что для эквивалентности условий (11) и (15) (а следовательно также условий (2) и (15)) необходимо и достаточно, чтобы для любой функции  $f(t)$  выполнялось:

$$1) N_{\alpha; s}^* T_t^s f(t)|_{s=0} = N_{\alpha; t}^* f(t); \quad (16)$$

$$2) \frac{\partial^\lambda}{\partial s_1^{\lambda_1} \dots \partial s_n^{\lambda_n}} N_{\alpha; s}^* T_t^s f(t)|_{s=0} = h_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} N_{\alpha; t}^* f(t).$$

3. Положение весьма упрощается в случае, если  $N_{\alpha; t}$  являются операторами первого порядка, что соответствует сдвигу на группе.

Итак, пусть

$$N_{\alpha; t}(f) = b_\alpha^i(t) \frac{\partial f}{\partial t_i}, \quad \tilde{N}_{\alpha; s}(f) = \tilde{b}_\alpha^i(s) \frac{\partial f}{\partial s_i},$$

причем

$$b_\alpha^i(0) = \tilde{b}_\alpha^i(0) = \delta_\alpha^i.$$

В этом случае сопряженные операторы имеют вид

$$N_\alpha^*(g) = -N_\alpha(g) - \frac{1}{a} N_\alpha(a)g - B_\alpha g, \quad (17)$$

где  $B_\alpha(t) = \partial b_\alpha^i(t) / \partial t_i$  (суммирование по  $i$ ).

Далее, если  $u(s, t) = T_t^s f(t)$ , то

$$u|_{s=0} = f(t), \quad N_{\alpha; s}(u)|_{s=0} = N_{\alpha; t}(f).$$

Поэтому из условия (16) следует

$$\frac{1}{a} N_{\alpha}(a) + B_{\alpha} = \lambda_{\alpha}, \quad (18)$$

где  $\lambda_{\alpha}$  — постоянные числа. Каждое решение системы (17) дает меру  $a(t)$ , для которой соответствующие сопряженные операторы удовлетворяют условию (3). Из (17) и (18) следует, что сопряженные операторы имеют вид

$$N_{\alpha}^{*}(g) = -N_{\alpha}(g) - \lambda_{\alpha}g.$$

При  $\lambda_{\alpha} = 0$   $a(t)$  удовлетворяет системе

$$\frac{1}{a} N_{\alpha}(a) + B_{\alpha} = 0$$

и является плотностью меры Хаара.

Выражаю благодарность И. М. Гельфанду за интерес к работе и обсуждение некоторых результатов.

Поступило  
25 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. М. Левитан, ДАН, 123, № 1 (1958). <sup>2</sup> Б. М. Левитан, Усп. матем. наук, 6, в. 1, 3 (1949).

А. М. ПОЛОСУЕВ

# О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ СИСТЕМЫ ФУНКЦИЙ, ЯВЛЯЮЩЕЙСЯ РЕШЕНИЕМ СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ КОНЕЧНОРАЗНОСТНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком И. М. Виноградским 28 VI 1958)

Пусть система функций  $\varphi_1(x), \dots, \varphi_s(x)$  является решением следующей системы  $s$  линейных конечноразностных уравнений первого порядка с целыми коэффициентами

[illegible]

Полагаем, что определитель матрицы

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{s1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{1s} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{ss} \end{pmatrix} \quad (2)$$

системы (1) отличен от нуля.

Рассмотрим в единичном гиперкубе

$$0 \leq x_1 \leq 1, \dots, 0 \leq x_s \leq 1 \quad (3)$$

произвольную область  $v$ , объем которой обозначим через  $|v|$ .

Пусть  $N_p(v)$  — число точек  $M(\{\varphi_1(x), \dots, \{\varphi_s(x)\})$ , попавших в область  $v$  при  $x = 1, 2, \dots, p$ . Система функций  $\varphi_1(x), \dots, \varphi_s(x)$  называется равномерно распределенной в  $s$ -мерном пространстве, если

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{N_p(v)}{p} = |v|$$

 $(CM, (1)).$ 

**Теорема 1.** Система функций  $\varphi_1(x), \dots, \varphi_s(x)$ , являющаяся решением системы (1), равномерно распределена в  $s$ -мерном пространстве, если ни один из корней характеристического многочлена матрицы (2) по модулю не равен единице и если для любого гиперкуба объема  $|v|$  со сторонами, параллельными координатным осям, целиком лежащего внутри единичного гиперкуба (3), выполняется соотношение

$$\overline{\lim}_{p \rightarrow \infty} \frac{N_p(v)}{p} < c|v|,$$

где  $c$  — некоторая постоянная.

Для показательной функции подобная теорема была ранее доказана И. И. Шалиро-Пятецким <sup>(2)</sup> и А. Г. Постниковым <sup>(3, 4)</sup>.

Пользуясь теоремой 1, можно доказать сформулированную ниже теорему 2.

Пусть  $X_1, \dots, X_s$  пробегает все целые числа. Тогда точки, координаты которых равны соответствующим координатам векторов

$$(X_1, \dots, X_s) \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1s} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{s1} & \dots & a_{ss} \end{pmatrix}^{-k},$$

где  $k$  — натуральное число, образуют в  $s$ -мерном пространстве решетку из гиперпараллелепипедов. Эту решетку назовем решеткой ранга  $k$ . Пусть  $\Delta^{(k_1)}$  — один из гиперпараллелепипедов решетки ранга  $k_1$ . Определим отображение гиперкуба (3) на  $\Delta^{(k_1)}$  следующим образом:

$$\begin{aligned} f_{\Delta^{(k_1)}}(x_1, \dots, x_s) = \\ = (X_1^{(k_1)}, \dots, X_s^{(k_1)}) \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1s} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{s1} & \dots & a_{ss} \end{pmatrix}^{-k_1} + (x_1, \dots, x_s) \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1s} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{s1} & \dots & a_{ss} \end{pmatrix}^{-k_1}, \end{aligned}$$

где  $X_1^{(k_1)}, \dots, X_s^{(k_1)}$  — целые, определяемые гиперпараллелепипедом  $\Delta^{(k_1)}$ .

Образ некоторого гиперпараллелепипеда  $\Delta^{(k_2)}$  решетки ранга  $k_2$ , целиком лежащего внутри гиперкуба (3), обозначим через  $\Delta^{(k_1)} \Delta^{(k_2)}$ . Ясно, что  $\Delta^{(k_1)} \Delta^{(k_2)} \subset \Delta^{(k_1)}$ .

Далее определим индуктивно

$$\Delta^{(k_1)} \dots \Delta^{(k_n)} = (\Delta^{(k_1)} \dots \Delta^{(k_{n-1})}) \Delta^{(k_n)}, \quad n = 3, 4, \dots$$

Возьмем теперь гиперпараллелепипеды рангов  $1, 2, \dots$ , целиком лежащие внутри гиперкуба (3), и пронумеруем их произвольно внутри каждого ранга:

$$\begin{aligned} \Delta_1^{(1)}, \dots, \Delta_{i_1}^{(1)} \\ \vdots \\ \Delta_1^{(r)}, \dots, \Delta_{i_r}^{(r)} \\ \vdots \end{aligned}$$

Построим последовательность вложенных друг в друга замкнутых множеств

$$\begin{aligned} \Delta_1^{(1)}, \Delta_1^{(1)} \Delta_2^{(1)}, \dots, \Delta_1^{(1)} \Delta_2^{(1)} \dots \Delta_{i_1}^{(1)}, \Delta_1^{(1)} \Delta_2^{(1)} \dots \Delta_{i_1}^{(1)} \Delta_1^{(2)}, \dots \\ \dots, \Delta_1^{(1)} \Delta_2^{(1)} \dots \Delta_{i_1}^{(1)} \Delta_1^{(2)} \dots \Delta_{i_2}^{(2)}, \dots \end{aligned} \quad (4)$$

**Теорема 2.** Пусть все корни характеристического многочлена матрицы (2) по модулю больше единицы. Тогда существует единственная точка  $N(\mu_1, \dots, \mu_s)$ , принадлежащая всем множествам последовательности (4); система функций  $\varphi_1(x), \dots, \varphi_s(x)$ , являющаяся решением системы (1) с начальными значениями  $\varphi_1(1) = \alpha_1, \dots, \varphi_s(1) = \alpha_s$ , где  $\alpha_1 = \mu_1 a_{11} + \dots + \mu_s a_{s1}, \dots, \alpha_s = \mu_1 a_{1s} + \dots + \mu_s a_{ss}$ , равномерно распределена в  $s$ -мерном пространстве.

Обе теоремы мы доказываем методом работы (4).

**Замечание.** Из теоремы 2 вытекает, в частности, что система функций  $\alpha_1 q_1^x, \dots, \alpha_s q_s^x$ , где  $q_1, \dots, q_s$  — целые больше единицы, равномерно распределена. Этот результат ранее получен в работе (5) другим методом.

Из теоремы 2 вытекает также равномерность распределения показательной функции в комплексной области, рассмотренной в работе (4).

Московский энергетический институт

Поступило  
18 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Weyl, Math. Ann., 77, 313 (1916). <sup>2</sup> И. И. Шапиро-Пятецкий, Изв. АН СССР, сер. матем., 15, 47 (1951). <sup>3</sup> А. Г. Постников, ДАН, 86, 473 (1952). <sup>4</sup> А. Г. Постников, Вестн. ЛГУ, № 13, в. 3, 81 (1957). <sup>5</sup> Н. М. Коробов, ДАН, 84, 13 (1952).

А. Г. ПОСТНИКОВ

# РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ КОНЕЧНОРАЗНОСТНЫХ УРАВНЕНИЙ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ ЗАДАЧЕ ДИРИХЛЕ, С ПОМОЩЬЮ НОРМАЛЬНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЗНАКОВ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 26 IX 1958)

Пусть  $g \geq 2$  натуральное. Пусть имеется бесконечная последовательность, составленная из знаков  $0, 1, 2, \dots, g-1$ :

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots \quad (1)$$

Зададим натуральное  $s \geq 1$ , запишем первые  $P+s-1$  знаков последовательности (1) следующим образом:

$$(\varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_s) (\varepsilon_{s+1} \varepsilon_{s+2} \dots \varepsilon_{s+1}) \dots (\varepsilon_{P+s-1} \varepsilon_{P+s} \dots \varepsilon_{P+s-1}) \quad (2)$$

и назовем последовательность скобок (2) гусеницей длины  $P$  (ранга  $s$ ) последовательности (1). Пусть  $\Delta = (\delta_1 \dots \delta_s)$  — некоторая группа, составленная из  $s$  знаков  $0, 1, \dots, g-1$ . Обозначим  $N_P(\Delta)$  сколько раз встретится  $\Delta$  в гусенице длины  $P$ .

Последовательность (1) назовем нормальной последовательностью знаков, если, какое бы  $s \geq 1$  мы ни взяли и какую бы группу  $\Delta$  мы не задали,

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{N_P(\Delta)}{P} = \frac{1}{g^s}. \quad (3)$$

Легко показать, что если  $\alpha$  — такое число отрезка  $[0, 1]$ , что дробные доли  $\{\alpha g^x\}$  распределены равномерно, и если  $\alpha = 0$ ,  $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots$  —  $g$ -ичное разложение  $\alpha$ , то последовательность  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  нормальная. Обратно, если последовательность (1) нормальная, то  $\alpha = \frac{\varepsilon_1}{g} + \frac{\varepsilon_2}{g^2} + \dots$  обладает тем свойством, что  $\{\alpha g^x\}$  распределены равномерно.

Существует много способов построения нормальных последовательностей знаков (<sup>1, 2</sup>).

Обозначим  $\mu\Delta = 1/g^s$  и будем называть  $\mu\Delta$  мерой комбинации  $\Delta$ . Рассмотрим множество  $\mathcal{M}$  различных комбинаций  $\Delta$ , в которых могут быть комбинации разной длины (разные  $s$ ), но в  $\mathcal{M}$  не входят комбинации бесконечной длины. Под мерой  $\mathcal{M}$   $\mu\mathcal{M}$  будем понимать сумму мер входящих в него комбинаций (если эта сумма конечна).

Мы будем рассматривать множества  $\mathcal{M}$ , удовлетворяющие следующим двум требованиям:

1. Множество  $\mathcal{M}$  таково, что если в него входит комбинация  $(\delta_1 \delta_2 \dots \delta_s)$ , то в него не входят комбинации  $(\delta_1)$ ,  $(\delta_1 \delta_2)$ ,  $\dots$ ,  $(\delta_1 \delta_2 \dots \delta_{s-1})$ .

2. Пусть  $k$  — целое число. В комбинациях  $\mathcal{M}$  с числом знаков большим или равным  $k+1$  оставим первые  $k$  знаков. Мы получим множество комбинаций, которое обозначим  $\mathcal{M}_{(k)}$ .

Предположим, что

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mu\mathcal{M}_{(k)} = 0.$$

Возьмем в какой-либо нормальной последовательности знаков (1)  $k$ -е место и будем образовывать комбинации  $(\varepsilon_k)$ ,  $(\varepsilon_k \varepsilon_{k+1})$ ,  $(\varepsilon_k \varepsilon_{k+1} \varepsilon_{k+2}) \dots$  до тех пор, пока не окажется, что  $(\varepsilon_k \varepsilon_{k+1} \dots \varepsilon_l)$  принадлежит  $\mathcal{M}$ . В том и только в том случае, если это случится, будем говорить, что на  $k$ -м месте последовательности (1) появилась комбинация из  $\mathcal{M}$ . Обозначим через  $N_P(\mathcal{M})$  количество появлений комбинаций из  $\mathcal{M}$  до  $P$ -го места последовательности (1).

**Теорема.** Если последовательность (1) нормальная, а  $\mathcal{M}$  удовлетворяет сделанным выше предположениям, то

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{N_P(\mathcal{M})}{P} = \mu \mathcal{M}.$$

**Доказательство.** Обозначим через  $\mathcal{M}^{(s)}$  множество комбинаций из  $\mathcal{M}$ , состоящих из  $s$  знаков. Ясно, что при любом  $k$

$$\sum_{s=1}^k N_P(\mathcal{M}^{(s)}) \leq N_P(\mathcal{M}) \leq \sum_{s=1}^k N_P(\mathcal{M}^{(s)}) + N_P(\overline{\mathcal{M}}_{(k)}).$$

Отсюда, в силу нормальности последовательности (1),

$$\sum_{s=1}^k \mu \mathcal{M}^{(s)} \leq \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{N_P(\mathcal{M})}{P} \leq \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{N_P(\mathcal{M})}{P} \sum_{s=1}^k \mu \mathcal{M}^{(s)} + \mu \overline{\mathcal{M}}_{(k)}.$$

Так как  $\mathcal{M}$  не содержит бесконечных комбинаций, то  $\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{s=1}^k \mu \mathcal{M}^{(s)} = \mu \mathcal{M}$ .

По условию теоремы  $\lim_{k \rightarrow \infty} \mu \overline{\mathcal{M}}_{(k)} = 0$ .

Устремляя  $k$  к бесконечности, получим  $\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{N_P(\mathcal{M})}{P} = \mu \mathcal{M}$ , что и требуется.

При решении задачи Дирихле на плоскости <sup>(3)</sup> приходится решать следующую систему линейных уравнений. Пусть на плоскости задана ограниченная односвязная область  $D$  и имеется квадратная сетка (см. рис. 1). Узел сетки назовем граничным, если хотя бы один из четырех соседних узлов не принадлежит  $D$ , и внутренним, если все четыре соседа принадлежат  $D$ .

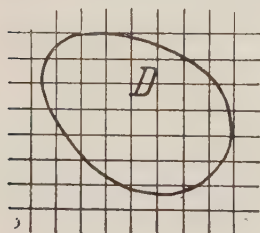


Рис. 1

Пусть в граничных узлах заданы какие-либо числа  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s$ . Рассмотрим систему линейных уравнений:

$$u(x, y) = \frac{1}{4} [u(x+1, y) + u(x-1, y) + u(x, y+1) + u(x, y-1)],$$

если  $(x, y)$  — внутренний узел;

$$u(x, y) = \lambda_i, \quad \text{если } (x, y) \text{ — граничный узел.} \quad (4)$$

Число неизвестных равно числу внутренних узлов. Мы желаем определить  $u(x, y)$  в каком-либо фиксированном внутреннем узле. Для этого берем нормальную последовательность, составленную из знаков 0, 1, 2, 3:  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$

Пусть по узлам сетки двигается частица; пусть знак 0 означает частице приказ сдвинуться на единицу влево, знак 1 означает приказ сдвинуться на единицу вверх, знак 2 — вправо, знак 3 — вниз; пусть граничные узлы — это точки поглощения, т. е., попав в граничную точку, частица там и остается, несмотря ни на какие приказы. Зафиксируем какую-либо гра-

начиную точку  $B_i$  и обозначим через  $\mathfrak{M}_{B_i}$  множество таких комбинаций  $(\delta_1 \delta_2 \dots)$ , что частица, которая находилась в исходном положении в узле  $(x, y)$ , следуя этим приказам, после последнего приказа поглотится в точке  $B_i$ . Ясно, что первое требование на  $\mathfrak{M}$  выполняется. Очевидно, что  $\mu\mathfrak{M}$  равно вероятности того, что частица, которая начнет случайные блуждания в точке  $(x, y)$  и может двигаться каждый раз во все четыре стороны с вероятностью  $1/4$ , в конце концов поглотится в точке  $B_i$ . Обозначим  $u_i(x, y) = \mu\mathfrak{M}_{B_i}$ .

В книге Феллера (<sup>(4)</sup>, стр. 307) показывается, что  $u_i(x, y)$  удовлетворяет системе линейных уравнений

$$\begin{aligned} u_i'(x, y) &= 1/4 (u_i(x+1, y) + u_i(x-1, y) + u_i(x, y+1) + u_i(x, y-1)), \\ &\text{если } (x, y) \text{ — внутренняя точка;} \\ [u_i'(x, y)] &= 1, \quad \text{если } (x, y) \equiv B_i; \\ u_i(x, y) &= 0, \quad \text{если } (x, y) \text{ — граничная точка, отличная от } B_i. \end{aligned}$$

Далее в книге Феллера показывается, что вероятность «вечного блуждания» равна нулю, т. е.  $\lim_{k \rightarrow \infty} \overline{\mathfrak{M}}_{(k)} = 0$  ( $\overline{\mathfrak{M}}_{B_i(k)}$  не зависит от  $B_i$ ). Применяя теорему, получим

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{N_P(\mathfrak{M}_{B_i})}{P} = \mu\mathfrak{M}_{B_i}.$$

Далее очевидно, что

$$u(x, y) = \sum_{i=1}^s \lambda_i \mu\mathfrak{M}_{B_i},$$

т. е.

$$u(x, y) = \lim_{P \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^s \lambda_i \frac{N_P(\mathfrak{M}_{B_i})}{P}. \quad (5)$$

Мы осуществляем движения из точки  $(x, y)$  согласно приказам  $(\varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots) (\varepsilon_2 \dots) (\varepsilon_3 \dots) \dots (\varepsilon_P \dots) \dots$  и считаем, сколько раз поглощения осуществляются в точках  $B_1, B_2, \dots, B_s$ , т. е. определяем величины  $N_P(\mathfrak{M}_{B_i})$ ,  $i = 1, 2, \dots, s$ . Формула (5) дает решение системы (4).

Поступило  
25 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> D. G. Champernowne, J. London Math. Soc., 8, 254 (1933). <sup>2</sup> Н. М. Коробов, Изв. АН СССР матем. сер., 14, № 3, 215 (1950). <sup>3</sup> Р. Курант, К. Фридрихс, Г. Леви, Усп. матем. наук, в. 8, 125 (1941). <sup>4</sup> В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, ИЛ., 1952.

Д. М. КЛИМОВ

# ЗАТУХАНИЕ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ ГИРОСКОПА В КАРДАНОВОМ ПОДВЕСЕ С СУХИМ ТРЕНИЕМ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 28 VI 1958)

1. В настоящей заметке рассматривается движение уравновешенного гироскопа в кардановом подвесе на неподвижном основании; ротор гироскопа и кольца считаются невесомыми, но, разумеется, имеющими массу. Предполагается, что в осях подвеса имеются силы трения и их величина пропорциональна динамическим реакциям, все прочие внешние воздействия отсутствуют. Исследование, проведенное, как и в работе (1), с помощью «изображающей» точки, показало, что собственные колебания гироскопа затухают.

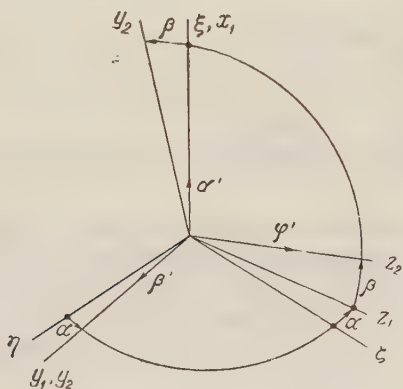


Рис. 1

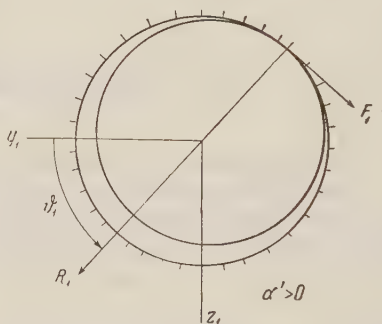


Рис. 2

2. Свяжем с неподвижным основанием, внешним кольцом и внутренним кольцом, соответственно, три системы координат  $\xi\eta\zeta$ ,  $x_1y_1z_1$ ,  $x_2y_2z_2$  с общим началом в центре карданова подвеса. Направим оси  $\xi$  и  $x_1$  по оси внешнего кольца, оси  $y_1$  и  $y_2$  — по оси внутреннего кольца, ось  $z_2$  — по оси ротора гироскопа. Положение гироскопической системы будем определять углами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\varphi$ , направление отсчета которых показано на рис. 1.

Пусть, далее,  $K_{x_1}$ ,  $K_{y_1}$ ,  $K_{z_1}$  — суммы моментов сил воздействия основания на внешнее кольцо относительно осей  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ ;  $L_{x_1}$ ,  $L_{y_1}$ ,  $L_{z_1}$  — суммы моментов сил, действующих на внутреннее кольцо со стороны внешнего кольца;  $M_{x_2}$ ,  $M_{y_2}$ ,  $M_{z_2}$  — моменты воздействия внутреннего кольца на ротор (2).

Рассмотрим силы взаимодействия в одном из подшипников внешнего кольца. Следуя И. И. Метелицыну, будем считать, что на внешнее кольцо действует сила реакции  $R_1$ , образующая с осью  $y_1$  угол  $\vartheta_1$  и перпендикулярная к оси вращения. Сила трения  $F_1 = f_1 R_1$  направлена перпендикулярно к силе реакции и препятствует вращению внешнего кольца (рис. 2). Во втором подшипнике величины сил реакции и трения будут те же, что и в

первом, а направление противоположным. Из указанных предположений следует, что

$$K_{x_1} = -2f_1 r_1 R_1 \operatorname{sign} \alpha', \quad K_{y_1} = -R_1 l_1 (\sin \vartheta_1 + f_1 \cos \vartheta_1 \operatorname{sign} \alpha'),$$

$$K_{z_1} = R_1 l_1 (\cos \vartheta_1 - f_1 \sin \vartheta_1 \operatorname{sign} \alpha'),$$

$$L_{x_1} = R_2 l_2 (\cos \vartheta_2 - f_2 \sin \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta'), \quad L_{y_1} = -2f_2 r_2 R_2 \operatorname{sign} \beta',$$

$$L_{z_1} = -R_2 l_2 (\sin \vartheta_2 + f_2 \cos \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta'),$$

$$M_{x_2} = -Rl (\sin \vartheta + f \cos \vartheta), \quad M_{y_2} = Rl (\cos \vartheta - f \sin \vartheta), \quad M_{z_2} = -2frR,$$

где  $r_1, r_2, r$  — радиусы подшипников;  $l_1, l_2, l$  — длины осей внешнего кольца, внутреннего кольца и ротора, соответственно;  $\vartheta_2$  — угол между силой воздействия  $R_2$  внешнего кольца на внутреннее и осью  $z_1$ ;  $\vartheta$  — угол между силой воздействия  $R$  внутреннего кольца на ротор и осью  $x_2$ .

Составляя уравнения движения для внешнего кольца, внутреннего кольца и ротора, получим систему из 9 дифференциальных уравнений

$$A_1 \alpha'' = -2f_1 r_1 R_1 \operatorname{sign} \alpha' - R_2 l_2 (\cos \vartheta_2 - f_2 \sin \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta'),$$

$$0 = -R_1 l_1 (\sin \vartheta_1 - f_1 \cos \vartheta_1 \operatorname{sign} \alpha') + 2f_2 r_2 R_2 \operatorname{sign} \beta',$$

$$0 = R_1 l_1 (\cos \vartheta_1 - f_1 \sin \vartheta_1 \operatorname{sign} \alpha') + R_2 l_2 (\sin \vartheta_2 + f_2 \cos \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta'),$$

$$A_2 \frac{d}{dt} (\alpha' \cos \beta) + (C_2 - B_2) \alpha' \beta' \sin \beta =$$

$$= R_2 l_2 (\cos \vartheta_2 - f_2 \sin \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta') \cos \beta +$$

$$+ R_2 l_2 (\sin \vartheta_2 + f_2 \cos \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta') \sin \beta + Rl (\sin \vartheta + f \cos \vartheta), \quad (1)$$

$$B_2 \beta'' + (A_2 - C_2) \alpha'^2 \sin \beta \cos \beta = -2f_2 r_2 R_2 \operatorname{sign} \beta' - Rl (\cos \vartheta - f \sin \vartheta),$$

$$C_2 \frac{d}{dt} (\alpha' \sin \beta) + (B_2 - A_2) \alpha' \beta' \cos \beta =$$

$$= R_2 l_2 (\cos \vartheta_2 - f_2 \sin \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta') \sin \beta -$$

$$- R_2 l_2 (\sin \vartheta_2 + f_2 \cos \vartheta_2 \operatorname{sign} \beta') \cos \beta + 2frR,$$

$$A \frac{d}{dt} (\alpha' \cos \beta) + H\beta' - A\alpha' \beta' \sin \beta = -Rl (\sin \vartheta + f \cos \vartheta),$$

$$A\beta'' + A\alpha'^2 \sin \beta \cos \beta - H\alpha' \cos \beta = Rl (\cos \vartheta - f \sin \vartheta),$$

$$\frac{d}{dt} [C (\alpha' \sin \beta + \varphi')] = \frac{dH}{dt} = -2frR.$$

3. Предположим, что трение в оси ротора отсутствует, т. е.  $f = 0$ . Считая углы  $\alpha, \beta$  и угловые скорости  $\alpha', \beta'$  малыми величинами и пренебрегая их квадратами, произведениями и членом  $\alpha''\beta$ , получим из (1) систему уравнений

$$J_1 x' + Hy = -\alpha_1 |J_3 y' - Hx| \operatorname{sign} x, \quad (2)$$

$$J_3 y' - Hx = -a_2 |J_2 x' + Hy| \operatorname{sign} y.$$

Здесь

$$\alpha' = x, \quad \beta' = y, \quad A + A_1 + A_2 = J_1, \quad A + A_2 = J_2, \quad A + B_2 = J_3,$$

$$\frac{2f_1 r_1}{l_1 \sqrt{1 + f_1^2}} = a_1 > 0, \quad \frac{2f_2 r_2}{l_2 \sqrt{1 + f_2^2}} = a_2 > 0.$$

4. Рассмотрим движение «изображающей» точки на плоскости  $x, y$ . Можно показать, что:

1) в I четверти, где  $x > 0, y > 0$ , и в III четверти, где  $x < 0, y < 0$ , движение гироскопа описывается уравнениями

$$J_1 x' + Hy = a_1 (J_3 y' - Hx), \quad x' = -\frac{1 + a_1 a_2}{J_1 + a_1 a_2 J_2} Hy; \quad (3)$$

2) во II четверти, где  $x < 0, y > 0$ , и в IV четверти, где  $x > 0, y < 0$ , оно приобретает форму

$$J_1 x' + Hy = -a_1 (J_3 y' - Hx), \quad x' = -\frac{1 - a_1 a_2}{J_1 - a_1 a_2 J_2} Hy. \quad (4)$$

Обозначив

$$m_1 = \frac{J_1 + a_1 a_2 J_2}{J_3 (1 + a_1 a_2)}, \quad m_2 = \frac{J_1 - a_1 a_2 J_2}{J_3 (1 - a_1 a_2)}, \quad n_1 = \frac{a_2 A_1}{J_3 (1 + a_1 a_2)}, \quad n_2 = \frac{a_2 A_1}{J_3 (1 - a_1 a_2)},$$

запишем (3) и (4) в виде одного уравнения

$$\frac{dy}{dx} = -m_i \frac{x}{y} + n_i \quad (i = 1, 2), \quad (5)$$

интегрируя которое, получим

$$\ln(y^2 - n_i x y + m_i x^2) = M - \frac{n_i}{p_i} \operatorname{arctg} \frac{2y - n_i x}{2p_i x} \quad (i = 1, 2), \quad (6)$$

где  $p_i^2 = m_i - n_i^2/4$ .

Из соотношения (6) находим

$$y_k = y_0 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^k \exp \left\{ k \left[ \frac{n_2}{p_2} \operatorname{arctg} \frac{n_2}{2p_2} - \frac{n_1}{p_1} \operatorname{arctg} \frac{n_1}{2p_1} - \left( \frac{n_1}{p_1} + \frac{n_2}{p_2} \right) \frac{\pi}{2} \right] \right\}; \quad (7)$$

$$x_k = x_0 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^k \exp \left\{ k \left[ \frac{n_2}{p_2} \operatorname{arctg} \frac{n_2}{2p_2} - \frac{n_1}{p_1} \operatorname{arctg} \frac{n_1}{2p_1} - \left( \frac{n_1}{p_1} + \frac{n_2}{p_2} \right) \frac{\pi}{2} \right] \right\}, \quad (8)$$

где  $x_0, y_0$  — величины отрезков, отсекаемых на координатных осях точкой  $P(x, y)$  во время начала движения, а  $x_k, y_k$  — после  $k$  ее оборотов вокруг начала координат. Из формул (7) и (8) видно, что собственные колебания гироскопа затухают с течением времени, так как  $m_2 > m_1$ , а  $a_1$  и  $a_2$  обычно значительно меньше 1, и поэтому  $\operatorname{arctg} \frac{n_2}{2p_2} - \frac{\pi}{2} < 0$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Л. Николаи, Труды по механике, М., 1955. <sup>2</sup> А. Ю. Ишлинский, Прикл. матем и мех., 21, в. 1 (1957).

С. В. ВАЛЛАНДЕР

## О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ОСОБЕННОСТЕЙ К РАСЧЕТУ ТЕЧЕНИЙ ЖИДКОСТИ В РАДИАЛЬНО-ОСЕВЫХ ТУРБИНАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 VI 1958)

Метод особенностей нашел широкое применение при решении обратной и прямой задач для осевых турбин (<sup>1-3</sup>), очевидны также возможности его применения к расчету течений в радиальных турбинах. Однако только недавно К. А. Киселев (<sup>4</sup>), опираясь на работу (<sup>5</sup>), использовал этот метод применительно к обратной задаче для радиально-осевых турбин. К. А. Киселеву не удалось построить решений с особенностями в достаточно широком классе случаев.

В настоящей заметке указывается аппарат, необходимый для применения метода особенностей к расчету течений в радиально-осевых турбинах общего вида.

1. Будем считать работу (<sup>5</sup>) известной. Обозначим через  $h(\xi)$  функцию  $\delta(\xi)/\delta(0)$ , введенную в работе (<sup>5</sup>), и будем пользоваться обозначениями и координатами, введенными в этой работе. В работе (<sup>5</sup>) показано, что в тех областях, где нет источников и вихрей, справедливы уравнения

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \xi} [h(\xi) R(\xi) v_{\xi}] + \frac{\partial}{\partial \vartheta} [h(\xi) R(\xi) v_{\vartheta}] &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial \xi} [R(\xi) v_{\vartheta}] - \frac{\partial}{\partial \vartheta} [R(\xi) v_{\xi}] &= 0,\end{aligned}\quad (1)$$

из которых следует находить компоненты скорости  $v_{\xi}$  и  $v_{\vartheta}$ .

Если нас интересует течение, вызванное в плоскости решеткой источников вихрей, расположенных в точках  $\xi = \xi_0$ ,  $\vartheta = \vartheta_0 + kt$  ( $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ;  $t = 2\pi/n$ ;  $n$  — число лопастей) и если источники вихрей имеют обильность  $Q$  и циркуляцию  $\Gamma$ , то уравнения (1) следует заменить уравнениями

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \xi} [h(\xi) R(\xi) v_{\xi}] + \frac{\partial}{\partial \vartheta} [h(\xi) R(\xi) v_{\vartheta}] &= Q \delta(\xi - \xi_0) \delta_t(\vartheta - \vartheta_0), \\ \frac{\partial}{\partial \xi} [R(\xi) v_{\vartheta}] - \frac{\partial}{\partial \vartheta} [R(\xi) v_{\xi}] &= \Gamma \delta(\xi - \xi_0) \delta_t(\vartheta - \vartheta_0),\end{aligned}\quad (2)$$

где  $\delta(u)$  — дельта-функция Дирака,  $\delta_t(u)$  — периодическая дельта-функция Дирака с периодом  $t$ .

2. Решение уравнений (2), соответствующее решетке источников вихрей, будет суммой решений, соответствующих решетке источников и решетке вихрей.

В случае решетки источников ( $\Gamma = 0$ ) существует потенциал скоростей  $\Phi$  такой, что

$$R(\xi) v_{\xi} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}, \quad R(\xi) v_{\vartheta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}, \quad (3)$$

и для него имеем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ h(\xi) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ h(\xi) \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right] = Q \delta(\xi - \xi_0) \delta_t(\vartheta - \vartheta_0). \quad (4)$$

В случае решетки вихрей ( $Q = 0$ ) существует функция тока  $\Psi$  такая, что

$$h(\xi) R(\xi) v_\xi = -\frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta}, \quad h(\xi) R(\xi) v_\vartheta = +\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}, \quad (5)$$

и для нее имеем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \frac{1}{h(\xi)} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \frac{1}{h(\xi)} \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right] = \Gamma \delta(\xi - \xi_0) \delta_t(\vartheta - \vartheta_0). \quad (6)$$

Граничные условия при  $\xi = \pm \infty$  имеют вид

$$h(\xi) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \Big|_{\xi=-\infty} = -\frac{Q}{2t}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \Big|_{\xi=-\infty} = 0, \quad (7)$$

$$h(\xi) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \Big|_{\xi=+\infty} = +\frac{Q}{2t}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \Big|_{\xi=+\infty} = 0;$$

$$\frac{1}{h(\xi)} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \Big|_{\xi=-\infty} = -\frac{\Gamma}{2t}, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \Big|_{\xi=-\infty} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{1}{h(\xi)} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \Big|_{\xi=+\infty} = +\frac{\Gamma}{2t}, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \Big|_{\xi=+\infty} = 0.$$

Из (4), (6), (7) и (8) видим, что задачи об отыскании  $\Phi$  и  $\Psi$  отличаются только заменой  $h(\xi)$  на  $\frac{1}{h(\xi)}$  и  $Q$  на  $\Gamma$ . Поэтому рассмотрим только задачу об отыскании  $\Phi$ .

3. Решение рассматриваемой нами задачи с периодической функцией Дирака  $\delta_t$  в правой части уравнения (4) можно получить, заменив в правой части (4)  $\delta_t$  на функцию  $\delta_t^{(m)}$ , являющуюся ядром интеграла Дирихле, решив задачу для уравнения (4) с измененной правой частью и устремив  $m$  к бесконечности.

Так как

$$\delta_t^{(m)}(\vartheta - \vartheta_0) = \frac{2}{t} \left[ \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^m \cos \frac{2k\pi}{t} (\vartheta - \vartheta_0) \right], \quad (9)$$

то решение  $\Phi^{(m)}$  задачи с измененной правой частью можем искать в виде

$$\Phi^{(m)} = \frac{A_0(\xi)}{2} + \sum_{k=1}^m A_k(\xi) \cos \frac{2k\pi}{t} (\vartheta - \vartheta_0). \quad (10)$$

Для  $A_k(\xi)$  имеем уравнения

$$\frac{d}{d\xi} \left[ h(\xi) \frac{dA_k}{d\xi} \right] - \left( \frac{2k\pi}{t} \right)^2 h(\xi) A_k = \frac{2Q}{t} \delta(\xi - \xi_0). \quad (11)$$

Условия (7), записанные для  $\Phi^{(m)}$ , прежде всего означают, что  $\partial \Phi^{(m)} / \partial \vartheta$  и  $\partial \Phi^{(m)} / \partial \xi$  при  $\xi = \pm \infty$  не зависят от  $\vartheta$ .

Это дает условия

$$A_k(\xi) \Big|_{\xi=\pm\infty} = 0, \quad \frac{dA_k}{d\xi} \Big|_{\xi=\pm\infty} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (12)$$

При выполнении условий (12) условия (7) для  $\Phi^{(m)}$  будут выполнены, если

$$h(\xi) \frac{dA_0}{d\xi} \Big|_{\xi=-\infty} = -\frac{Q}{t}, \quad h(\xi) \frac{dA_0}{d\xi} \Big|_{\xi=+\infty} = +\frac{Q}{t}. \quad (13)$$

Из (11), (12) и (13) видим, что коэффициенты  $A_k(\xi)$  являются функциями типа функции Грина и что вся трудность их нахождения состоит в нахождении линейно независимых решений однородных уравнений (11).

Искомая функция  $\Phi$  получается из  $\Phi^{(m)}$ , когда  $m$  бесконечно велико. Для  $\Phi$  имеем

$$\Phi = \frac{A_0(\xi)}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} A_k(\xi) \cos \frac{2k\pi}{t} (\vartheta - \vartheta_0). \quad (14)$$

4. Для практического интегрирования однородных уравнений (11) полезно воспользоваться некоторой качественной характеристикой потоков через решетки. Именно, из теоретических рассмотрений и эксперимента известно, что при течении через решетку на расстоянии  $1-1\frac{1}{2}$  шагов впереди решетки и позади решетки практически имеет место независимость компонент скорости от поперечной координаты  $\vartheta$ . Так как практически интересно знание потока только при тех значениях  $\xi$ , где еще имеет место зависимость потока от координаты  $\vartheta$ , то это обстоятельство позволяет упростить интегрирование уравнений (11) за счет подходящего изменения функции  $h(\xi)$ .

Пусть независимость компонент скорости от координаты  $\vartheta$  с достаточной точностью имеет место при  $\xi \leq a$  и  $\xi \geq b$ . Будем пользоваться реальными значениями функций  $h(\xi)$  в интервале  $(a, b)$ , а вне этого интервала переведем функцию  $h(\xi)$  плавно в постоянную (отличную от нуля) и будем предполагать, что именно эта измененная функция подставлена вместо  $h(\xi)$  в уравнения (11).

При  $k=0$  однородное уравнение (11) имеет следующие линейно независимые решения:

$$A_0^{(1)}(\xi) = \int \frac{d\xi}{h(\xi)}, \quad A_0^{(2)}(\xi) = 1. \quad (15)$$

Следовательно, функция  $A_0(\xi)$  легко строится с точностью до постоянного слагаемого.

При  $k \neq 0$  положим

$$A_k(\xi) = \sqrt{h(\xi)} B_k(\xi). \quad (16)$$

Тогда из однородного уравнения для  $A_k$  получим однородное уравнение для  $B_k$

$$\frac{d^2 B_k}{d\xi^2} - [(kn)^2 + H(\xi)] B_k = 0, \quad (17)$$

где  $H(\xi)$  отлична от нуля только в конечном интервале (при измененной  $h(\xi)$ ) и дается формулой

$$H(\xi) = \frac{1}{2} \left[ \frac{h'(\xi)}{h(\xi)} \right]' + \frac{1}{4} \left[ \frac{h'(\xi)}{h(\xi)} \right]^2. \quad (18)$$

Подсчеты показывают, что функция  $H(\xi)$  оказывается в практически интересных случаях величиной порядка единицы. В то же время число лепестов  $n = 10-20$ . Поэтому даже при малых  $k$  первый член в квадратной скобке уравнения (17) велик по сравнению со вторым. Это дает возможность использовать приближенные методы интегрирования уравнения (17) и выписать явные выражения для линейно независимых решений.

В качестве приближенных линейно независимых решений можно, например, использовать функции

$$B_k^{(1)}(\xi) = e^{-kn(\xi-\xi_0)} \left[ 1 - \frac{a_1(\xi, \xi_0)}{(kn)} + \frac{a_2(\xi, \xi_0)}{(kn)^2} \right],$$

$$B_k^{(2)}(\xi) = e^{kn(\xi-\xi_0)} \left[ 1 + \frac{a_1(\xi, \xi_0)}{(kn)} + \frac{a_2(\xi, \xi_0)}{(kn)^2} \right],$$
(19)

где

$$a_1(\xi, \xi_0) = \frac{1}{2} \int_{\xi_0}^{\xi} H(\xi) d\xi,$$

$$a_2(\xi, \xi_0) = \frac{1}{4} \int_{\xi_0}^{\xi} \left[ H(\xi) \int_{\xi_0}^{\xi} H(\eta) d\eta \right] d\xi - \frac{H(\xi) - H(\xi_0)}{4}.$$
(20)

Имея решения (19), без труда выписываем функции  $B_k(\xi)$ :

$$B_k(\xi) = \begin{cases} -\frac{nQ}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{h(\xi_0)}} \frac{1}{kn} B_k^{(1)}(\xi), & \xi > \xi_0, \\ -\frac{nQ}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{h(\xi_0)}} \frac{1}{kn} B_k^{(2)}(\xi), & \xi < \xi_0. \end{cases}$$
(21)

Имея  $B_k(\xi)$ , находим  $A_k(\xi)$  и выписываем решение  $\Phi$ .

При выписывании решения удобно использовать функции

$$S_m(\alpha, \beta) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^m} e^{-k\alpha} \cos k\beta, \quad \sigma_m(\alpha, \beta) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^m} e^{-k\alpha} \sin k\beta,$$
(22)

через которые просто выражаются  $\Phi$ ,  $\partial\Phi/\partial\xi$  и  $\partial\Phi/\partial\vartheta$ . Функции  $S_0$  и  $\sigma_0$  очевидным образом выражаются через элементарные. Функции с большими номерами получаются из функций с меньшими номерами при помощи интегрирования.

6. Имея течения от решетки источников и решетки вихрей, а также течение, не зависящее от  $\vartheta$ , имеем весь аппарат, необходимый для использования метода особенностей.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. В. И. Смирнову за полезное обсуждение работы.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
23 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Ф. Лесохин, Тр. Ленинградск. политехн. инст., № 5 (1953). <sup>2</sup> И. Э. Эттингбергер, Инж. сборн., 21 (1955). <sup>3</sup> H. Schlichting, Proc. Conf. on High-Speed Aerodynamics, Brooklyn, 1955. <sup>4</sup> К. А. Киселев, Вестн. ЛГУ, № 1 (1958). <sup>5</sup> С. В. Валандер, ДАН, 84, № 4 (1952).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Н. Ф. МОРОЗОВ

**ЕДИНСТВЕННОСТЬ СИММЕТРИЧНОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ  
О БОЛЬШИХ ПРОГИБАХ СИММЕТРИЧНО ЗАГРУЖЕННОЙ  
КРУГЛОЙ ПЛАСТИНЫ**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 VI 1958)

В работах (1-3) доказывалось существование решений в задачах о больших прогибах пологих оболочек и тонких пластин, однако вопросы единственности оставались не выясненными. В настоящей заметке предлагается доказательство единственности симметричного решения в задаче о больших прогибах симметрично загруженной круглой пластины.

Система уравнений Кармана в случае круглой симметрично загруженной пластины сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (4):

$$Av - \frac{\lambda}{2} u^2 = 0; \quad \frac{1}{r} Au + \lambda uv + \int_0^r q \rho \, d\rho = 0, \quad (1)$$

где

$$A(\quad) \equiv -r \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r(\quad), \quad (2)$$

а граничные условия для жестко защемленной пластины при отсутствии деформационных напряжений на контуре принимают вид:

$$u|_{r=1} = 0; \quad (3a)$$

$$v|_{r=1} = 0; \quad (3b)$$

$$\frac{u}{r} \Big|_{r=0} < \text{const}; \quad \frac{v}{r} \Big|_{r=0} < \text{const}. \quad (4)$$

Рассмотрим функциональное пространство  $L_\rho$  с нормой  $\int_0^1 \frac{1}{\rho} (u^2 + v^2) \, d\rho$  и пространство  $W_\rho$ , образованное замыканием достаточно гладких функций, удовлетворяющих условиям (3) и (4), по норме

$$\int_0^1 \frac{1}{\rho} [(Au)^2 + (Av)^2] \, d\rho.$$

Можно установить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{1}{r} Au \cdot u \, dr &= \int_0^1 -\frac{d}{dr} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} ru \cdot u \, dr = -\frac{1}{r} u \cdot \frac{dru}{dr} \Big|_{r=0}^{r=1} + \int_0^1 \frac{1}{r} \frac{dru}{dr} \cdot \frac{du}{dr} \, dr = \\ &= \int_0^1 \left( \frac{du}{dr} \right)^2 \, dr + \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{u^2}{r^2} \, dr - \frac{u^2}{2r} \Big|_{r=0}^{r=1} - u \frac{du}{dr} \Big|_{r=0}^{r=1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Окончательно, используя граничные условия (3) и (4), получаем

$$\int_0^1 \frac{1}{r} A u \cdot u \, dr = \int_0^1 \left( \frac{du}{dr} \right)^2 dr + \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{u^2}{r^2} dr. \quad (6)$$

Умножим первое уравнение системы (1) на  $2v/r$ , а второе на  $u/r$  и интегрируем от 0 до 1 и складываем; тогда имеет место равенство

$$2 \int_0^1 \frac{1}{r} A v \cdot v \, dr + \frac{1}{\kappa} \int_0^1 \frac{1}{r} A u \cdot u \, dr = - \int_0^1 \frac{u}{r} \int_0^r q \rho \, d\rho \, dr. \quad (7)$$

Отсюда, аналогично (3), получаем априорные оценки

$$\int_0^1 \frac{1}{r} (u^2 + v^2) \, dr \leq \text{const}. \quad (8)$$

Существование решения уравнения (1) при граничных условиях (3)–(4), вообще говоря, получается как частный случай в работе (3), но следует провести доказательство еще раз, так как необходимо получить существование именно симметричного решения. От системы (1), (3), (4) переходим к эквивалентной системе интегральных уравнений.

$$\begin{aligned} v + \frac{\lambda}{r} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{u^2}{2\xi} d\xi \, d\rho - \lambda r \int_0^1 \rho \int_0^\rho \frac{u^2}{2\xi} d\xi \, d\rho &= 0; \\ u + \frac{\lambda}{r} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{uv}{\xi} d\xi \, d\rho - \lambda r \int_0^1 \rho \int_0^\rho \frac{uv}{\xi} d\xi \, d\rho + \\ + \frac{1}{r} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{1}{\xi} \int_0^\xi q \eta \, d\eta \, d\xi \, d\rho - r \int_0^1 \rho \int_0^\rho \frac{1}{\xi} \int_0^\xi q \eta \, d\eta \, d\xi \, d\rho &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Для системы (9), используя априорные оценки (8) и равенство (6), методом Шаудера — Лерея (5) легко получить теорему существования для всех  $\lambda \in [0, 1]$ . Можно показать, что это решение будет и решением системы (1) из пространства  $W_\rho$ .

Переходим к доказательству единственности симметричного решения.

Имеет место теорема Гильдебрандта — Грейвса:

Пусть  $\Psi(V, \lambda)$  — оператор, определенный для  $V \in E_1$  и  $\lambda \in [0, 1]$ , а значения  $\Psi(V, \lambda) \in E_2$ ;  $E_1$  и  $E_2$  — пространства Банаха. Пусть  $\Psi(V_0, \lambda_0) = 0$ , причем в точке  $V_0, \lambda_0$  оператор  $\Psi$  непрерывен и имеет по  $V$  в некоторой окрестности точки  $V_0, \lambda_0$  непрерывную частную производную по Фреше, которая в точке  $V_0, \lambda_0$  является ограниченным линейным оператором, имеющим обратный ограниченный оператор. Тогда  $\Psi(V, \lambda) = 0$  имеет единственное решение относительно  $V$  при каждом  $\lambda$  из окрестности  $\lambda_0$  (6).

Покажем выполнение условий Гильдебрандта — Грейвса в случае системы (1). Предварительно докажем лемму:

**Лемма.** Для всякого решения системы (9)  $v \geq 0$ .

Действительно: а)  $\frac{v}{r} \Big|_{r=1} = 0$ ; б)  $\frac{d}{dr} \left( \frac{v}{r} \right) = \frac{2\lambda}{r^3} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{u^2}{2\xi} d\xi \, d\rho - \frac{\lambda}{r} \int_0^r \frac{u^2}{2\xi} d\xi =$   
 $= \frac{2\lambda}{r^3} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{u^2}{2\xi} d\xi \, d\rho - \frac{2\lambda}{r^3} \int_0^r \rho \, d\rho \int_0^r \frac{u^2}{2\xi} d\xi \leq 0$  для всех  $r \in [0, 1]$ . Из а) и б) непосредственно получаем, что  $v \geq 0$ .

Запишем систему (1) следующим образом:

$$P(V, \lambda) = 0. \quad (10)$$

$P(V, \lambda)$  — левая часть системы (1);  $V \equiv (u, v)$ . Производная по Фреше в точке  $V_0 \equiv (u_0, v_0)$  равна

$$P'_{V_0}(V, \lambda) \equiv (Av - \lambda u_0 u; \frac{1}{x} Au + \lambda u_0 v + \lambda v_0 u),$$

$$\int_0^1 \frac{1}{\rho} P'_{V_0}(V, \lambda) V d\rho = \int_0^1 \left( \frac{1}{\rho} Av \cdot v + \frac{1}{x\rho} Au \cdot u \right) d\rho + \lambda \int_0^1 \frac{v_0 u^2}{\rho} d\rho.$$

Если за  $u_0, v_0$  взять решение системы (1) (существование его показано выше), то, используя неравенство  $v \geq 0$ , получаем:

$$\int_0^1 \frac{1}{\rho} P'_{V_0}(V) V d\rho \geq \|V\|_{L_\rho}^2,$$

и, следовательно,

$$\| [P'_{V_0}]^{-1} \| \leq C.$$

Остальные условия теоремы Гильдебрандта — Грейвса проверяются непосредственно.

Таким образом доказана единственность симметричного решения для круглой симметрично нагруженной жестко зашеченной пластины.

**З а м е ч а н и е 1.**  $v$  соответствует радиальному усилию, и доказанная выше лемма имеет простой физический смысл: при данных граничных условиях радиальные усилия в пластине растягивающие.

**З а м е ч а н и е 2.** Мы рассмотрели жестко зашеченную пластину при отсутствии на контуре цепных усилий. Разберем теперь другие типы граничных условий.

1) В случае шарнирноопертой пластины изменяется лишь вид второго уравнения (9), и все выкладки проводятся аналогично.

2) В случае, когда на контуре задано растягивающее усилие  $T > 0$  ( $v|_{r=1} = T$ ), система (9) принимает вид

$$\begin{aligned} v + \frac{\lambda}{r} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{u^2}{2\xi} d\xi d\rho - \lambda r \int_0^1 \rho \int_0^\rho \frac{u^2}{2\xi} d\xi d\rho - T = 0; \\ u + \frac{\lambda}{r} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{uv}{\xi} d\xi d\rho - \lambda r \int_0^1 \rho \int_0^\rho \frac{uv}{\xi} d\xi d\rho + \\ + \frac{1}{r} \int_0^r \rho \int_0^\rho \frac{1}{\xi} \int_0^\xi q\eta d\eta d\xi d\rho - r \int_0^1 \rho \int_0^\rho \frac{1}{\xi} \int_0^\xi q\eta d\eta d\xi d\rho = 0. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что  $v \geq T$ . Дальнейшее доказательство проводится аналогично изложенному выше.

3) В случае, когда все три смещения на контуре равны нулю, граничное условие (3b) получает вид  $\frac{dv}{dr} - \sigma v|_{r=1} = 0$  ( $0 < \sigma \leq k < 1/2$ ) (см., например, (4)). При этих граничных условиях по-прежнему  $v \geq 0$  и оператор  $A_\sigma v$  положительно определен. Последнее доказываем аналогично основному случаю, используя в равенстве (5) указанное граничное условие.

Поступило  
27 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. В о р о в и ч, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 4, 173 (1955). <sup>2</sup> И. И. В о р о в и ч, Прикл. матем. и мех., 20, в. 4 (1956). <sup>3</sup> Н. Ф. М о р о з о в, ДАН, 114, № 5 (1957). <sup>4</sup> Д. Ю. П а н о в, Тр. ЦАГИ, № 450 (1939). <sup>5</sup> Ю. Ш а у д е р, Ж. Л е р е й, Усп. матем. наук, 1, в. 3 (1946). <sup>6</sup> Т. Н. Hildebrandt, L. M. Graves, Trans. Am. Math. Soc., 29, № 1, 127 (1927).

Э. К. ГЕРЛИНГ и Л. К. ЛЕВСКИЙ

# ПРОДУКТЫ КОСМИЧЕСКОЙ РАДИАЦИИ В МЕТЕОРИТЕ СИХОТЭ-АЛИНЬ

(Представлено академиком А. А. Полкановым 14 VI 1958)

Исследование продуктов космических реакций в железном метеорите Сихотэ-Алинь является продолжением нашей работы по изучению изотопов инертных газов в каменных метеоритах <sup>(1)</sup>. Как в каменных, так и в железных метеоритах инертные газы имеют один и тот же источник происхождения, являясь продуктами реакций глубокого расщепления <sup>(2-7)</sup>. Однако интерпретация опытных данных в случае каменных метеоритов затруднена ввиду сложности их химического состава. Железные метеориты имеют более простой химический состав, и поэтому являются более ценным объектом для изучения. Нас интересовали следующие вопросы: 1) изучение отно-

сительного содержания изотопов легких инертных газов (He, Ne, A) в индивидуальных образцах метеоритного дождя; 2) исследование изменения содержания космогенных продуктов по глубине в отдельном крупном образце. Основным объектом был выбран образец сихотэ-алиньского метеорита № 2093.

Для выяснения вопроса об изменении содержания изотопов инертных газов по глубине и для обнаружения возможного максимума, который можно было ожидать из расчетных данных <sup>(8)</sup>, из тела метеорита № 2093 был взят

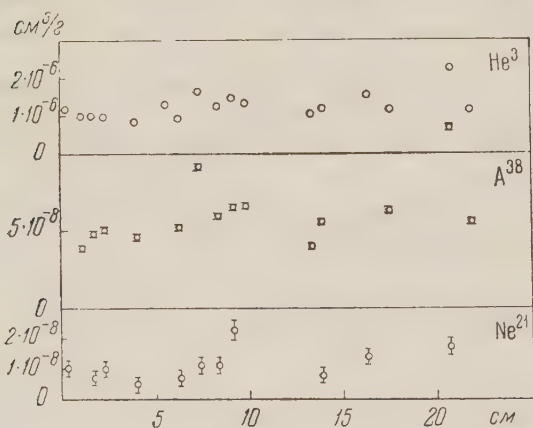


Рис. 1

керна в нормальном направлении к поверхности, покрытой большими регмаглиптами. Длина керна 24 см, диаметр 5,7 см. Материал керна был превращен в стружку, причем отдельно собирались пробы на расстоянии 0,6 см одна от другой. При такого рода обработке в каждом из слоев было получено некоторое количество пыли, которая обогащена троилитом и шрейберзитом как более хрупкими включениями. В дальнейшем все эти фракции были смешаны и исследованы (проба V). Для извлечения инертных газов пробы плавились в предварительно обезгаженном графитовом тигле токами высокой частоты. Детали вакуумной аппаратуры для очистки и процедуры измерения выделенных газов нами описана <sup>(1)</sup>.

Результаты анализов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Рассмотрение результатов показывает, что монотонного изменения содержания космогенных продуктов по глубине не наблюдается. Также не имеет места наличие плоского максимума, о котором неоднократно упоминалось <sup>(8, 9)</sup>. Суще-



ствование этого максимума вообще сомнительно, если учесть, что первичные частицы распределены по спектру энергий, имеющему степенной характер. Максимумы для различных энергий будут получаться на разных глубинах, что даст полное размытие общей кривой. Предварительный расчет, основанный на данных работы Фиремана <sup>(10)</sup> показывает отсутствие максимума на кривой.

Содержание космогенных продуктов, как показано в табл. 1, изменяется в среднем в 15—20 раз для наиболее богатого и наиболее бедного образцов. Очевидно, образцы с низким содержанием космогенных продуктов принадлежат глубинным слоям метеорита. Считая, что радиус выпавшего метеорита до последнего дробления приблизительно 100 см, можно вычислить среднюю длину на поглощение, которая оказывается равной 280 г/см<sup>2</sup>. Полученная величина соответствует средней длине поглощения звездобразующей компоненты в плотных веществах (для углерода 166 г/см<sup>2</sup>, для алюминия 200 г/см<sup>2</sup>, для свинца 350 г/см<sup>2</sup> <sup>(11)</sup>). Исследование большего числа индивидуальных образцов метеорита уточнит полученную величину, но, по-видимому, в сторону уменьшения.

Рассмотрим данные табл. 1. В случае аргона космогенными изотопами являются  $A^{38}$  и  $A^{36}$ ,  $A^{40}$  попадает в вакуумную аппаратуру из воздуха и является неизбежным загрязнением. Содержание  $K^{40}$  в железных метеоритах слишком ничтожно, чтобы объяснить хотя бы небольшую часть необходимого  $A^{40}$ . Среднее отношение  $A^{38}/A^{36} = 1,62$ . Большой выход ядер на изобаре 38 по отношению к выходу ядер на изобаре 36 вызван уменьшением числа нуклонов, которые необходимо удалить из ядра железа, а также различным расстоянием ядер от дна долины устойчивости.

Для неона, как и в случае каменных метеоритов <sup>(1)</sup>, характерно примерно одинаковое содержание всех трех стабильных изотопов. Среднее отношение  $A^{38}/Ne^{21}$  для нескольких проб равно 6,8. Эту величину можно сравнить с отношением числа звезд, дающих в качестве остаточного ядра соответственно  $A^{38}$  и  $Ne^{21}$ . Чтобы получить из ядра  $Fe^{56}$  ядра  $A^{38}$  и  $Ne^{21}$  необходимо соответственно удалить 18 и 35 нуклонов. На основании работы Ланиуса <sup>(12)</sup> можно считать, что звезды, связанные с образованием  $A^{38}$  и  $Ne^{21}$ , будут соответственно содержать 6—7 и 13—14 черных лучей. Отношение числа звезд с 6—7 лучами к числу звезд с 13—14 лучами на больших высотах равно 6,5 <sup>(13, 14)</sup>. Относительный выход изотопов A и Ne позволяет оценить энергию первичных частиц <sup>(15, 16)</sup>, которая оказывается равной 1000 Мэв. Найденное значение несколько меньше принимаемой средней энергии космических частиц.

Изотопы гелия  $He^4$  и  $He^3$  являются в основном частицами испарения и лишь небольшая их часть происходит за счет фрагментации. Изменения отношения  $He^3/He^4$ , вообще говоря, выходят за пределы ошибки опыта. Видимо, следует объяснить эти изменения не совсем равномерным распределением радиоэлементов в метеорите, которые дают больший или меньший фон радиогенного  $He^4$ . Характерна величина отношения  $He^3/He^4$  для образца № 7159. При общем малом содержании гелия (что определяет принадлежность образца № 7159 к глубинным слоям метеорита) здесь, видимо, начинается сказываться радиогенный фон, который для остальных образцов не имеет существенного значения. Принимая отношение  $(He^3 + H^3)/He_K^4 = 0,3$ , где  $He_K^4$  — космогенная часть  $He^4$ , получим величину  $0,2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г для среднего содержания радиогенного гелия в метеорите. Другим возможным объяснением относительного уменьшения содержания  $He^3$  в этом образце может явиться то, что средняя энергия падающих частиц меньше, и соответственно больше относительный выход  $\alpha$ -частиц.

Как нетрудно заметить из рис. 1 и табл. 1, некоторые пробы образцов № 2093 дают повышенное содержание космогенных продуктов. Было замечено, что эти пробы совпадают с теми участками метеорита, где имеют наибольшее развитие включения троилита FeS и шрейберзита  $(Fe, Ni, Co)_3P$ .

Для установления зависимости между содержанием легких элементов и содержанием космогенных продуктов был произведен химический анализ которых проб \*. Результаты приведены в табл. 2. Увеличение содержания оговов неона, например в пробе V, неудивительно. Поперечное сечение разования неона для легких ядер (S, P) больше, чем поперечное сечение разования тех же изотопов из ядер железа. Более сложным представ-  
 ится объяснение увеличения содержания космогенных изотопов аргона на х же участках, поскольку ни фос-  
 ор, ни сера сами по себе не могут быть  
 источниками образования изотопов  
 ргона. Видимо, следует рассматривать  
 реакции ядер железа с вторичными  
 частицами, выход которых для легких  
 ядер увеличивается. Отношение  
 $^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  в пробе V не изменилось по  
 отношению к другим пробам, что ука-  
 зывает на общность происхождения  
 космогенных изотопов гелия и аргона  
 пробе V.

Таблица 2

| $\text{Ne}/\text{Ar}$<br>проб.* | P, % | S, %  | Fe, % | Ni, % | Co, % |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 13/14                           | 0,26 | 0,29  | 93,74 | 5,91  | —     |
| II                              | 0,29 | 0,005 | 94,02 | 6,01  | —     |
| III                             | 0,25 | 0,01  | 93,84 | 6,12  | 0,48  |
| V                               | 7,45 | 2,35  | 79,48 | 11,12 | 0,33  |

\* Нумерация проб соответствует нумерации в табл. 1.

Прямых указаний на предполагае-  
 ое увеличение в случае легких ядер выхода вторичных частиц, способ-  
 ых производить ядерные расщепления, не имеется. Скорее, напротив,  
 ноженность ливневых частиц увеличивается с переходом к ядрам  
 ольшого атомного веса. При сравнении данных табл. 1 и 2 не видно пря-  
 ой количественной связи между содержанием легких ядер и содержанием  
 космогенных изотопов. Для полного объяснения указанного явления  
 необходимы дальнейшие исследования.

В заключение следует указать, что приведенные опытные данные ставят  
 под сомнение выводы работ (<sup>3</sup>, <sup>17</sup>) о глубинных эффектах, обнаруженных  
 для некоторых метеоритов.

Лаборатория геологии докембрия  
 Академии наук СССР

Поступило  
 10 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. К. Герлинг, Бюлл. Комисс. по определению абсолютного возраста геологи-  
 ческих формаций, в. 1 (1955); Э. К. Герлинг, Л. К. Левский, ДАН, **110**, № 5,  
 750 (1956); Геохимия, в. 7, 59 (1957). <sup>2</sup> К. В. Трофимов, К. Г. Рик, ДАН, **102**,  
 911 (1955). <sup>3</sup> А. П. Виноградов и др., Геохимия, в. 6, 443 (1957). <sup>4</sup> P. Reas-  
 beck, K. J. Maune, Nature, **176**, 733 (1955). <sup>5</sup> E. L. Fireman, D. Schwarz-  
 zer, Geochim. et Cosmochim. Acta, **11**, № 4, 252 (1957). <sup>6</sup> W. Centner, J. Zähr-  
 inger, Geochim. et Cosmochim. Acta, **11**, 60 (1957). <sup>7</sup> J. Geiss, Chimia, **11**, № 12,  
 349 (1957). <sup>8</sup> C. R. Martin, Geochim. et Cosmochim. Acta, **3**, 288 (1953). <sup>9</sup> R. She-  
 line, J. Hooper, Nature, **179**, 85 (1957). <sup>10</sup> E. L. Fireman, J. Zährin-  
 ger, Phys. Rev., **107**, 1695 (1957). <sup>11</sup> Б. Росси, Частицы высоких энергий, 1956.  
<sup>12</sup> K. Lanus, Nucl. Phys., **3**, 391 (1957). <sup>13</sup> N. Page, Proc. Phys. Soc., **63**, 250  
 (1950). <sup>14</sup> J. R. Brown et al., Phil. Mag., **40**, 1073 (1949). <sup>15</sup> А. Н. Мурин,  
 И. А. Ютландов, Геохимия, в. 1 (1957). <sup>16</sup> C. Rudstam, Spallation of Medium  
 Weight Elements, Upsala, 1956. <sup>17</sup> F. Paneth et al., Nature, **172**, 200 (1953).

\* Мы глубоко признательны В. С. Быковой за проведение химических анализов.

Член-корреспондент АН СССР И. Е. СТАРИК, М. М. ШАЦ и Э. В. СОБОТОВИЧ

# О ВОЗРАСТЕ МЕТЕОРИТОВ

Данные по содержанию урана, свинца и изотопному составу свинца в метеоритах позволяют подойти к решению ряда космогонических проблем и в том числе к определению возраста метеорных тел и Земли. Определение возраста метеоритов до сего времени производилось главным образом гелиевым<sup>(1)</sup> и аргоновым методами<sup>(2, 3)</sup>. Патерсоном<sup>(4)</sup>, на основании данных по пространенности  $Pb^{207}$  и  $Pb^{206}$  в метеоритах, была получена для их возраста величина 4,5 млрд лет, которая в настоящее время считается наиболее достоверной.

Значительный интерес представляет определение возраста метеоритов по другим свинцово-урановым изотопным соотношениям.

Первые наши<sup>(5)</sup> работы по определению урана показали, что концентрация его в каменных метеоритах и в оливине палласита составляет примерно  $2 \cdot 10^{-7}$  г/г, а для железных метеоритов  $1 \cdot 10^{-8}$  г/г. Согласно данным Хамагуши, Туркевича, Рида<sup>(6)</sup>, а также Венке и сотр.<sup>(7, 8)</sup> распространенность урана в каменных метеоритах колеблется от  $1,3 \cdot 10^{-7}$  (для хондрита Нуово Ларедо) до  $1 \cdot 10^{-8}$  г/г (для хондритов) и для железных метеоритов<sup>(9)</sup> от  $n \cdot 10^{-9}$  до  $n \cdot 10^{-12}$  г/г. В связи с расхождением полученных нами и другими авторами данных мы провели ряд специальных исследований по определению урана в метеоритах. Методика работы описана ранее<sup>(5)</sup>.

Таблица 1

| Образец                   | Содержание, $10^{-7}$ г/г             |               | Образец                    | Содержание, $10^{-7}$ г/г             |              |
|---------------------------|---------------------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------|
|                           | уран люминесцентно                    | свинец        |                            | уран люминесцентно                    | свинец       |
| Каменные метеориты        |                                       |               | Палласит                   |                                       |              |
| Старое Песьяное (хондрит) | $1,7 \pm 0,1^*$<br>$1,8 \pm 0,1^{**}$ | $3,6 \pm 0,4$ | Палласово железо (оливин)  | $1,8 \pm 0,1^*$<br>$2,0 \pm 0,1^{**}$ |              |
| Нортон Каунти (хондрит)   | $1,1 \pm 0,1$<br>$1,0 \pm 0,1$        | $5,7 \pm 0,5$ | Железные метеориты         |                                       |              |
| Еленовка (хондрит)        | $1,1 \pm 0,1^*$<br>$2,4 \pm 0,1^*$    | $4,8 \pm 0,5$ | Сихотэ-Алинь               | $< 0,01$                              | $200 \pm 20$ |
| Саратов (хондрит)         | $0,9 \pm 0,1^*$<br>$2,5 \pm 0,1^{**}$ | $4,0 \pm 0,5$ | Чинге                      | $< 0,01$                              | $70 \pm 10$  |
| Кунашак (хондрит)         | $1,0 \pm 0,2^*$<br>$2,1 \pm 0,2^{**}$ | $5,3 \pm 0,8$ | Шрейберзит из Сихотэ-Алиня | $0,1$<br>$0,07$                       |              |
|                           |                                       |               | Троилит из Сихотэ-Алиня    | $0,2$<br>$0,1$                        |              |
|                           |                                       |               | Силикат из Копиапо         | $2,0$                                 |              |

\* Данные 1956 г.    \*\* Данные 1958 г.

Как следует из табл. 1, результаты опытов для каменных метеоритов и палласита подтверждают предположенный авторами в 1956 г.<sup>(5)</sup> порядок величины.

Для определения возраста метеоритов свинцовым методом несомненный интерес представляло изучение распространенности урана в железных метеоритах. Большие трудности, связанные с определением столь малых количеств урана, и неоднородность состава железных метеоритов приводят к большому разбросу результатов, полученных различными авторами. Как показали наши исследования, содержание урана в наиболее распространенных троилитных, шрейберзитных и силикатных включениях в железные метеориты превышает его концентрацию в основной железо-никелевой массе метеорита, что вполне согласуется с данными Дейч, Пиччиотто и Гоутерманса (10) для троилита.

Содержание урана в основной железо-никелевой массе метеоритов Сихотэ-Алинь и Чинге составляет величину порядка  $< n \cdot 10^{-9}$  г/г \*.

Сложная методическая проблема выделения свинца из каменных метеоритов в количествах, достаточных для надежного масс-изотопного анализа, была разрешена с помощью разработанного нами (11) пирохимического метода выделения и определения свинца практически из любых природных образований.

Как видно из табл. 1, содержание свинца во всех каменных метеоритах примерно одинаково, в железных — на 1—2 порядка больше, чем в каменных. Наши данные полностью согласуются с данными Патерсона (4).

На графике  $Pb^{207}/Pb^{204}$  относительно  $Pb^{206}/Pb^{204}$  все метеоритные свинцы (за исключением

Нортон Каунти) укладываются на одну прямую линию (изохрону), наклон которой соответствует возрасту в  $4,45 \pm 0,05$  млрд лет (рис. 1). Положение свинца Нортон Каунти на графике несколько обособленное: он недостаточно хорошо укладывается на прямую линию. Однако его изотопный состав все же ближе к исследуемым нами хондритам, чем к полученному Патерсоном аномальному изотопному составу для ахондрита Нуово Ларедо.

Необходимо отметить, что, согласно нашим данным, распространенность урана и свинца (табл. 1) в ахондрите Нортон Каунти соответствует содержанию элементов во всех остальных исследованных нами каменных метеоритах. С другой стороны, эти данные соответствуют распространенности урана в ахондрите Нуово Ларедо. Поэтому нам представляется, что данные по распространенности урана в ахондрите Нуово Ларедо являются характерными для всех каменных метеоритов, а полученные Туркевичем и сотр. (6) данные для других каменных метеоритов являются заниженными.

Вопрос об аномальном изотопном составе свинца Нуово Ларедо требует дополнительных исследований.

В табл. 2 помещены значения возраста каменных метеоритов, вычисленные по отношениям  $Pb^{206}/U^{238}$ ,  $Pb^{207}/U^{235}$  Pb и  $Pb^{207}/Pb^{206}$ .

Поправка на изотопный состав первозданного свинца вносилась на основании данных по изотопному составу свинца железных метеоритов, где отношение свинца к урану чрезвычайно велико и добавкой радиогенного свинца можно пренебречь.

В качестве иллюстрации мы приводим значения возраста метеоритов Нуово Ларедо, Форест Сити и Модок, вычисленные нами по данным Патер-

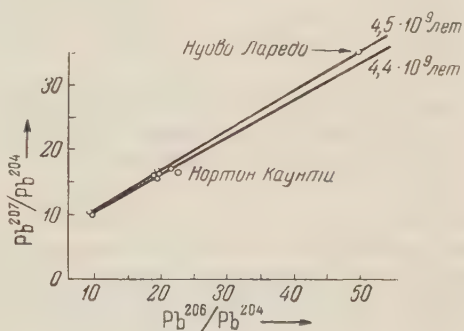


Рис. 1

\* Полученные нами ранее высокие значения по распространенности урана в железных метеоритах, по-видимому, объясняются как загрязнениями, содержащимися в представленном нам материале, так и, возможно, наличием троилитных, шрейберзитных и силикатных включений в анализируемом образце.

сона (4) и Туркевича, Хамагуши и Рида (6). Возраст хондритов Форест Сити и Модок, вычисленный по отношениям  $Pb^{206}/U^{238}$  и  $Pb^{207}/U^{235}$  аномально велик ( $>20$  млн лет), что, по-видимому, можно объяснить лишь тем, что для содержания урана в этих хондритах была принята слишком низкая

Таблица 2

| Метеорит               | Изотопный состав    |                     |                     | Возраст в млрд лет    |                       |                        |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
|                        | $Pb^{206}/Pb^{204}$ | $Pb^{207}/Pb^{204}$ | $Pb^{208}/Pb^{204}$ | по $Pb^{206}/U^{238}$ | по $Pb^{207}/U^{235}$ | по $Pb^{207}/Pb^{206}$ |
| Нуово Ларедо           | 50,28               | 34,86               | 67,97               | 6,3*                  | 5,1*                  | 4,4                    |
| Форест Сити            | 19,27               | 15,95               | 39,05               | $>10^*$               | 6,2*                  | 4,3                    |
| Модок                  | 19,48               | 15,76               | 38,21               | $>20^*$               | 7,0*                  | 4,3                    |
| Саратов                | 19,53               | 16,70               | 40,25               | 3,2                   | 4,1                   | 4,5                    |
| Кунашак                | 19,64               | 16,24               | 40,04               | 3,8                   | 4,3                   | 4,4                    |
| Бленовка               | 21,54               | 16,94               | 39,86               | 3,7                   | 4,2                   | 4,5                    |
| Нортон Каунти **       | 22,75               | 15,87               | 37,70               | 4,5                   | 4,2                   | 3,9                    |
| Железные метеориты *** | 9,5                 | 10,4                | 29,5                | —                     | —                     | —                      |

\* Возраст, вычисленный нами на основании данных Патерсона, Хамагуши, Туркевича и Рида.

\*\* Изотопный состав свинца Нортон Каунти нельзя считать окончательно установленным в связи с небольшим количеством предоставленного нам материала.

\*\*\* По данным (6).

величина  $1 \cdot 10^{-8}$  г/г. Для ахондрита Нуово Ларедо также получен более высокий возраст, чем это можно было бы ожидать. Подобные расхождения возрастов Хамагуши, Туркевич и Рид объясняют тем, что уран и свинец определялись из различных частей одного и того же метеорита.

В наших опытах производилось определение содержания этих элементов и масс-изотопный анализ свинца из одних и тех же образцов. Если принять возраст метеоритов, полученный на основании построения изохрон, то некоторое занижение возраста, вычисленного по отношениям  $Pb^{207}/U^{235}$  и особенно  $Pb^{206}/U^{238}$ , лежит в пределах погрешности определения  $U$  и  $Pb$  ( $\pm 30\%$ ), а также может объясняться потерей свинца или привнесением урана во время жизни метеоритов.

Таким образом, в результате проделанной работы можно заключить, что изотопный состав свинца изученных метеоритов не обнаруживает каких-либо значительных аномалий; содержание урана и свинца в них также примерно постоянно. Вычисленный по нашим экспериментальным данным возраст каменных метеоритов находится в согласии с современными представлениями об их возрасте, что подтверждает правильность полученных нами данных о распространенности урана.

В заключение авторы пользуются случаем принести свою благодарность Комитету по метеоритам за предоставление образцов, а также Б. Б. Пиотровскому и С. И. Руденко за содействие в проведении работы в лаборатории археологической технологии Ленинградского отделения Института истории материальной культуры АН СССР.

Радиевый институт  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. C. Dalton, F. A. Paneth et al., Nature, **172**, № 4391, 1168 (1953). <sup>2</sup> Э. Герлинг, К. Г. Рик, ДАН, **101**, № 3, 433 (1955). <sup>3</sup> G. J. Wasserburg, R. L. Hayden, Phys. Rev., **97**, 1, 86 (1955). <sup>4</sup> C. Patterson, Geochim. et Cosmochim. Acta, **10**, 4, 230 (1956). <sup>5</sup> И. Е. Старик, М. М. Шац, Геохимия, № 2, 19 (1956). <sup>6</sup> Н. Hamaguchi, G. W. Reed, A. Turkevich, Geochim. et Cosmochim. Acta, **12**, 4, 337 (1957). <sup>7</sup> F. Hernegger, H. Wänke, Zs. f. Naturforsch., **12a**, 10, 75 (1957). <sup>8</sup> K. H. Ebert, H. König, H. Wänke, Zs. f. Naturforsch., **12a**, 10, 76 (1957). <sup>9</sup> G. W. Reed, N. Hamaguchi, A. Turkevich, Geochim. et Cosmochim. Acta, **13**, 3, 248 (1958). <sup>10</sup> S. Deutsch, F. G. Houtermans, E. E. Picotto, Geochim. et Cosmochim. Acta, **10**, 3, 166 (1956). <sup>11</sup> И. Е. Старик, Э. Собоотович, Г. П. Ловцюс, Тр. VII сессии комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, М., 1958.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

О. А. ЛАДЫЖЕНСКАЯ

**РЕШЕНИЕ «В ЦЕЛОМ» КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ  
НАВЬЕ — СТОКСА В СЛУЧАЕ ДВУХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ  
ПЕРЕМЕННЫХ**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 29 IX 1958)

Мы рассматриваем в области  $\Omega$  изменения  $x = (x_1, x_2)$  систему уравнений Навье — Стокса

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_t - \nu \Delta \mathbf{v} + \sum_{k=1}^2 v_k \mathbf{v}_{x_k} &= -\text{grad } p + \mathbf{f}(x, t), \\ \text{div } \mathbf{v} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

для функций  $\mathbf{v} = (v_1(x, t), v_2(x, t))$  и  $p(x, t)$  при граничных и начальных условиях

$$\mathbf{v}|_S = 0, \quad \mathbf{v}|_{t=0} = \mathbf{a}(x) \quad (\text{div } \mathbf{a} = 0). \quad (2)$$

В работе (1) доказана однозначная разрешимость задачи (1) — (2) (в случае 2 и 3 пространственных переменных) во все моменты времени (для  $t \geq 0$ ), если  $\mathbf{f}$  имеет потенциал и число Рейнольдса в начальный момент времени мало, и для достаточно малого промежутка времени  $[0, T]$ , если эти условия не выполнены. Кроме того, Лерэ (2) (и позднее нами другим методом) доказана однозначная разрешимость «в целом» (т. е. для всех  $t \geq 0$  без каких-либо условий малости на число Рейнольдса) задачи Коши для системы (1) в случае двух пространственных переменных. Вопрос же о разрешимости «в целом» краевой задачи (1) — (2) даже для двух пространственных переменных вызывал сомнения (см. обстоятельные исследования Лерэ (3) по этому вопросу). Мы доказываем, что имеет место следующая теорема:

**Теорема.** Задача (1) — (2) однозначно разрешима «в целом» (т. е. для любых  $t \geq 0$  при любых значениях числа Рейнольдса в начальный момент времени и при произвольных  $\mathbf{f}$ ), если только конечны интегралы

$$\int_{\Omega} \mathbf{a}^2 dx, \quad \int_{\Omega} [\mathbf{v}_t(x, 0)]^2 dx, \quad \int_0^t \int_{\Omega} [\mathbf{f}^2 + (\mathbf{f}_t)^2] dx dt.$$

Из результатов, полученных в работе (1), следует что весь вопрос существования «в целом» сведен теперь к получению априорной оценки интеграла

$$\int_0^t \int_{\Omega} (\mathbf{v}_t)^2 dx dt + \int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 v_k^4(x, t) dx \quad (3)$$

или  $\max |\mathbf{v}|$ . Ввиду этого мы будем говорить здесь только об априорных оценках решений задачи (1) — (2). Известно (см., например, (1)), что для решений задачи (1) — (2) имеет место неравенство

$$\int_{\Omega} \mathbf{v}^2(x, t) dx + 2 \nu \int_0^t \int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 (\mathbf{v}_{x_k})^2 dx dt \leqslant \leqslant \int_{\Omega} a^2 dx + 2 \left( \int_{\Omega} a^2 dx \right)^{1/2} \left( \int_0^t \int_{\Omega} \mathbf{f}^2 dx \right)^{1/2} dt + 2 \left[ \int_0^t \left( \int_{\Omega} \mathbf{f}^2 dx \right)^{1/2} dt \right]^2. \quad (4)$$

Обозначим  $\int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 [\mathbf{v}_{x_k}(x, t)]^2 dx = \varphi^2(t)$ . Из (4) следует, что оценка интеграла  $\int_0^t \varphi^2(t) dt$  нам известна. Пусть  $\int_0^t \int_{\Omega} (\mathbf{f}_t)^2 dx dt < \infty$ . Продифференцируем

(1) по  $t$ , результат умножим скалярно на  $\mathbf{v}_t$  и проинтегрируем по  $\Omega$  и  $(0, t)$ . После несложных преобразований придем к неравенству

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathbf{v}_t(x, t)]^2 dx \Big|_{t=0}^{t=t} + \nu \int_0^t \int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 (\mathbf{v}_{tx_k})^2 dx dt + \int_0^t \int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 v_{kt} \mathbf{v}_{x_k} \mathbf{v}_t dx dt = \\ = \int_0^t \int_{\Omega} \mathbf{f}_t \mathbf{v}_t dx dt, \end{aligned} \quad (5)$$

из которого легко следует

$$\phi^2(t) \Big|_{t=0}^{t=t} + 2\nu \int_0^t F^2(t) dt \leqslant c \int_0^t \varphi(t) \left[ \int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 v_{kt}^2 dx \right]^{1/2} dt + \int_0^t \phi(t) b(t) dt, \quad (6)$$

где

$$\phi^2(t) = \int_{\Omega} [\mathbf{v}_t(x, t)]^2 dx, \quad F^2(t) = \int_{\Omega} \sum_{k=1}^2 (\mathbf{v}_{tx_k}(x, t))^2 dx, \quad b^2(t) = 2 \int_{\Omega} \mathbf{f}_t^2(x, t) dx$$

а  $c$  здесь (и далее) означают известные нам постоянные.

Убедимся теперь, что для любой финитной непрерывно дифференцируемой функции  $u(x_1, x_2)$  двух пространственных переменных справедливо неравенство

$$\iint u^4(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \leqslant 2 \iint u^2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \iint (u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2) dx_1 dx_2, \quad (7)$$

в котором интегрирование ведется по всему пространству  $x_1, x_2$ .

Очевидно, что

$$u^2(x_1, x_2) = 2 \int_{-\infty}^{x_k} u u_{x_k} dx_k, \quad k = 1, 2,$$

и, следовательно,

$$\max_{x_k} u^2(x_1, x_2) \leqslant 2 \int_{-\infty}^{\infty} |u u_{x_k}| dx_k, \quad k = 1, 2.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \iint_{-\infty}^{\infty} u^4 dx_1 dx_2 \leqslant \iint_{-\infty}^{\infty} dx_2 \left( \max_{x_1} u^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} u^2 dx_1 \right) \leqslant \\ \leqslant 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \left( \int_{-\infty}^{\infty} |u u_{x_1}| dx_1 \max_{x_2} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 dx_1 \right) \leqslant 4 \int_{-\infty}^{\infty} |u u_{x_1}| dx_1 dx_2 \cdot \iint_{-\infty}^{\infty} |u u_{x_2}| dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

а отсюда вытекает неравенство (7).

Воспользуемся неравенством (7) для оценки  $\int \sum_{k=1}^j v_{kt} dx$  в (6). Так как  $v_{kt}$  равны нулю на границе  $S$ , то для них в силу (7) имеем

$$\left( \int_{\Omega} v_{kt}^4 dx \right)^{1/2} \leq V \sqrt{2} \phi(t) F(t),$$

и поэтому из (6) следует

$$\phi^2(t) \Big|_{t=0}^{t=t} + 2\nu \int_0^t F^2(t) dt \leq C_1 \int_0^t \varphi(t) \phi(t) F(t) dt + \int_0^t \phi(t) b(t) dt.$$

Отсюда в свою очередь заключим последовательно о справедливости неравенств

$$\begin{aligned} \phi^2(t) \Big|_{t=0}^{t=t} + 2\nu \int_0^t F^2(t) dt &\leq \nu \int_0^t F^2(t) dt + \frac{c_1}{4\nu} \int_0^t \varphi^2 \phi^2 dt + \int_0^t \phi b dt, \\ \phi^2(t) &\leq c_2 \int_0^t (\varphi^2 + b^2) \phi^2 dt + c_3, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\nu \int_0^t F^2(t) dt \leq c_2 \int_0^t (\varphi^2 + b^2) \phi^2 dt + c_3. \quad (9)$$

Так как функция  $\varphi^2(t) + b^2(t)$  суммируема по  $[0, t]$ , то из (8) следует

$$\phi^2(t) \leq c_4,$$

и из (9)

$$\int_0^t F^2(t) dt \leq c_5.$$

Эти неравенства и дают нам априорную оценку решений, даже более сильную, чем (3). Из приведенного доказательства видно, что размеры области, равно как и гладкость ее границы на величины постоянных  $c_k$  не влияют. Последние зависят лишь от интегралов, указанных в теореме.

Отметим, что для любой финитной неотрицательной функции  $u(x_1, x_2)$  двух переменных наряду с (7) справедливо также неравенство

$$\iint u^3 dx_1 dx_2 \leq \frac{9}{8} \iint u dx_1 dx_2 \iint (u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2) dx_1 dx_2. \quad (10)$$

Доказательство неравенства (7), приведенные выше, аналогично доказательству А. О. Гельфонда неравенства (10). Считаю своим приятным долгом поблагодарить А. О. Гельфонда, сообщившего мне доказательство неравенства (10).

Ленинградское отделение

Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило

25 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Киселев, О. А. Ладженская, Изв. АН СССР, сер. матем., **21** 655 (1957). <sup>2</sup> J. L e r a y, J. Math. Pures et Appl., s. IX, **12**, 1 (1933). <sup>3</sup> J. L e r a y, J. Math. Pures et Appl., s. IX, **13**, 331 (1934).

Б. Т. ГЕЙЛИКМАН

# О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ КВАНТОВОЙ ЗАДАЧИ МНОГИХ ТЕЛ В СЛУЧАЕ СТАТИСТИКИ БОЗЕ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 12 VII 1958)

В (1) было показано, что увеличение плотности и энергии взаимодействия частиц бозе-газа приводит к уменьшению числа частиц в конденсате  $N_0$ . Поэтому представляет интерес исследование случая, для которого  $N$  невелико. Ввиду этого в гамильтониане системы

$$H = T + U = \sum T_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \sum V_q a_k^\dagger a_l^\dagger a_{k+q}^- a_{l-q}$$

мы выделим члены с  $a_0^\dagger$  и  $a_0$ , но не будем считать их большими. Сначала будем предполагать, что  $T \sim U$  и попытаемся, наряду с  $T$ , учесть главные члены в  $U$ . Так как для разреженного бозе-газа главную роль играет взаимодействие частиц с противоположно направленными импульсами (1, 2), мы и в нашем случае применим каноническое преобразование к новым амплитудам  $\alpha_k$ ,  $\alpha_k^\dagger$  такого же типа как в (1):  $a_k = u_k \alpha_k + v_k \alpha_{-k}^\dagger$ ;  $u_k^2 - v_k^2 = 1$ . Параметры  $u_k$ ,  $v_k$  найдем из требования минимальности среднего значения  $H$  по новым числам заполнения при дополнительном условии постоянства числа частиц:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = H_{\text{ср}} - \mu N = \frac{1}{2} V_0 N^2 - \mu N_0 + \sum (T_k + N_0 V_k - \mu) [n_k + (2n_k + 1) v_k^2] + \\ + N_0 \sum V_k u_k v_k (2n_k + 1) + \frac{1}{2} \sum V_{|l-k|} \{u_k v_k u_l v_l (2n_k + 1) (2n_l + 1) + \\ + [n_k + (2n_k + 1) v_k^2] [n_l + (2n_l + 1) v_l^2]\}. \end{aligned}$$

Здесь отброшены малые члены, не пропорциональные объему  $\Omega$  (при  $\Omega \rightarrow \infty$ ); при суммировании здесь и дальше  $k \neq 0$ ;  $l \neq 0$ ;  $n_k = \alpha_k^\dagger \alpha_k$ ;  $N = N_{\text{ср}} = N_0 + \sum [n_k + (2n_k + 1) v_k^2]$ ;  $\mu$  — множитель Лагранжа, который совпадает с химическим потенциалом.

Минимизируя  $\tilde{E}$  по  $u_k$ ,  $v_k$ , находим

$$2u_k v_k \xi_k = -(u_k^2 + v_k^2) g_k,$$

где

$$\begin{aligned} \xi_k &= T_k + N_0 V_k - \mu + \sum V_{|l-k|} [n_l + (2n_l + 1) v_l^2]; \\ g_k &= N_0 V_k + \sum V_{|l-k|} u_l v_l (2n_l + 1). \end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\xi_k}{\varepsilon_k} + 1 \right); \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\xi_k}{\varepsilon_k} - 1 \right),$$

где

$$\varepsilon_k = (\xi_k^2 - g_k^2)^{1/2}.$$

Энергия возбуждения  $\delta \tilde{E} / \delta n_k$  оказывается равной  $\varepsilon_k$ .

Минимизируя свободную энергию системы (см. (3)), находим  $\mu_k = [\exp(\epsilon_k/\theta) - 1]^{-1}$ . Подставляя выражения для  $u_k$ ,  $v_k$  в выражения для  $g_k$ ,  $\xi_k$ , получаем интегральные уравнения для определения  $g_k$ ,  $\xi_k$ :

$$g_k = N_0 V_k - \sum V_{|1-k|} (n_l + 1/2) g_l (\xi_l^2 - g_l^2)^{-1/2},$$

$$\xi_k = T_k + N_0 V_k - \mu + \sum V_{|1-k|} \{n_l + (n_l + 1/2) [\xi_l (\xi_l^2 - g_l^2)^{-1/2} - 1]\}.$$

Находим из условия для  $N$ . При  $\theta \rightarrow 0$  для всех  $\epsilon_k > 0$   $n_k \rightarrow 0$ , а так как  $\sum v_k^2 \ll N$  (см. ниже), то для соблюдения условия  $N = \text{const}$  необходимо, чтобы  $n(\epsilon_{\min}) \equiv n_0 \rightarrow \infty$  ( $N_0 \rightarrow \infty$ ) при  $\Omega \rightarrow \infty$  (т. е.  $n_0 \sim \Omega$  при конечном  $\Omega$ ). Следовательно,  $\epsilon_0 = 0$ , т. е.  $|\xi_0| = |g_0|$ . Нетрудно видеть, что при этом  $\epsilon_k \rightarrow sk$ , т. е. возбуждения являются звуковыми.

Сначала решим уравнения для  $g_k$  и  $\xi_k$  для простого случая, когда  $N - N_0 \ll N$ . Примем, что  $g_k = g_{k0} + g'_k$ ;  $\xi_k = \xi_{k0} + \xi'_k$ ;  $\mu = \mu_0 + \mu'$ , причем  $g_{k0} = N_0 V_k$ ,  $\xi_{k0} = T_k + N_0 V_k$ ,  $\mu_0 = 0$ . Тогда, очевидно:

$$\mu' = \mu = \sum V_k \left\{ n_{k0} + (n_{k0} + 1/2) \left[ \frac{\xi_{k0} + g_{k0}}{\epsilon_{k0}} - 1 \right] \right\};$$

$$g'_k = -N_0 \sum V_l V_{|1-k|} \frac{n_{k0} + 1/2}{\epsilon_{l0}};$$

$$\xi'_k = \sum (V_{|1-k|} - V_l) \left\{ n_{l0} + (n_{l0} + 1/2) \left[ \frac{\xi_{l0}}{\epsilon_{l0}} - 1 \right] \right\} - N_0 \sum V_l^2 \frac{n_{l0} + 1/2}{\epsilon_{l0}};$$

Здесь  $n_{l0} = n_l(\epsilon_{l0})$ ;  $\epsilon_{l0} = [(2N_0 V_l + T_l) T_l]^{1/2}$ ;  $N_0$  — функция  $\theta$ ;  $N_0 = N - \sum \left[ 1/2 \left( \frac{\xi_k}{\epsilon_k} - 1 \right) + n_k \frac{\xi_k}{\epsilon_k} \right]$ .

Значительно больший интерес представляет случай, когда  $N_0 \ll N$ , в частности  $N_0 \ll N$ . Из условия  $\xi_0 = g_0$  находим:

$$\mu = \sum V_k \{ n_k + (n_k + 1/2) [(\xi_k + g_k) (\xi_k^2 - g_k^2)^{-1/2} - 1] \}.$$

Для  $g_k$ ,  $\xi_k$  получаем уравнения

$$g_k = N_0 V_k - \sum V_{|1-k|} (n_l + 1/2) g_l (\xi_l^2 - g_l^2)^{-1/2};$$

$$\xi_k = T_k + N_0 V_k + \sum (V_{|1-k|} - V_l) \{ n_l + (n_l + 1/2) [\xi_l (\xi_l^2 - g_l^2)^{-1/2} - 1] \} - \sum V_l (n_l + 1/2) g_l (\xi_l^2 - g_l^2)^{-1/2}.$$

Решение этих уравнений будет рассмотрено в другой работе. Нетрудно видеть, что в этом случае при  $\theta \neq 0$  возможна и отрицательная дисперсия звука. Написанное выше выражение для  $\mu$ , очевидно, справедливо не только при  $\theta = 0$ , но и при  $\theta \neq 0$ , если существует конденсат ( $N_0 \sim \Omega$ ), т. е. в сверхтекучей фазе. Воспользовавшись формулой  $\mu = \partial E / \partial N$ , можно найти выражение для  $\mu$  и в нормальной фазе. Случай  $N_0 \ll N$  позволяет рассмотреть переход сверхтекучей фазы в нормальную. Температура фазового перехода  $\theta_k$  определяется условием

$$N_0 = N - \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \left[ 1/2 \left( \frac{\xi_k}{\epsilon_k} - 1 \right) + n_k \frac{\xi_k}{\epsilon_k} \right] dk = 0.$$

Скачок теплоемкости связан с обращением  $N_0$  в нуль и изменением вида  $\epsilon_k$ .

Рассмотрим теперь условие применимости нашей теории. Если  $V_q$  содержит малый безразмерный параметр  $g$ , то, помимо требования малости  $g$ , необходимо еще потребовать, чтобы поправка к  $\Psi$ -функции системы,

связанная с недиагональными по  $\alpha_k, \alpha_k^+$  членами в  $T$ , была мала. Эти члены имеют вид

$$T_{нд} = \sum u_k v_k T_k (\alpha_k^+ \alpha_{-k}^+ + \alpha_k \alpha_{-k}).$$

Условие применимости, очевидно, имеет вид  $\sum v_k^2 \ll N$ . При  $N - N_0 \ll N$ , т. е. при  $\theta \sim 0$  это условие совпадает с найденным в <sup>(1)</sup>:

$$\left(\frac{N}{\Omega}\right)^{1/2} \ll \frac{\hbar^2}{m\Omega V_0}.$$

Но теперь возможен и случай  $N_0 \ll N$ , т. е.  $\theta \sim \theta_k$ . При  $\theta \neq 0$  условие для плотности  $N/\Omega$  может оказаться более слабым.

Приближение может быть несколько улучшено, если вместо преобразования  $a_k = u_k \alpha_k + v_k \alpha_{-k}^+$  воспользоваться более сложным преобразованием:  $a_k = u_k \alpha_k + v_k \alpha_{-k}^+ + \tilde{u}_k \alpha_{-k} + \tilde{v}_k \alpha_{-k}^+$ ; ( $u_k^2 - v_k^2 + \tilde{u}_k^2 - \tilde{v}_k^2 = 1$ ;  $u_k \tilde{u}_k = v_k \tilde{v}_k$ ). При этом  $\tilde{u}_k, \tilde{v}_k$  следует считать малыми величинами по сравнению с  $u_k, v_k$ . Соответствующее преобразование легко может быть написано и в случае статистики Ферми. Дальнейшее приближение можно получить, пользуясь еще более общим преобразованием  $a_k = \sum_l (u_{kl} \alpha_l + v_{kl} \alpha_{-l}^+)$ , причем  $v_{kk} \gg v_{kl}, u_{kk} \gg u_{kl}$  при  $k \neq l$ . Члены в  $H$ , содержащие  $u_{kl}, v_{kl}$  с  $k \neq l$  можно рассматривать как возмущение.

Московский государственный педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
10 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 77 (1947). <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 34, 58 (1958); Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958. <sup>3</sup> J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer, Phys. Rev., 108, 1175 (1957).

В. А. МОСКАЛЕНКО

# К ТЕРМОДИНАМИКЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 24 VI 1958)

В недавней работе Н. Н. Боголюбова, Д. Н. Зубарева и Ю. А. Церковникова <sup>(1)</sup> была рассмотрена на основе модельного гамильтониана теория азового перехода сверхпроводников. Термодинамика сверхпроводимости была построена также Бардином, Купером и Шриффером <sup>(2)</sup> при помощи приложенного вариационного метода. В работах <sup>(3)</sup> исследовалась возможность применения вариационного принципа для модельного гамильтониана более общего вида и получены результаты, подтверждающие <sup>(1, 2)</sup>. Ниже будет показано, что вариационный принцип позволяет получить в более общем виде результаты упомянутых работ, если исходить непосредственно из гамильтониана Фрелиха.

Имея в виду вычисление статистической суммы для ансамбля, описываемого большим распределением Гиббса, введем химический потенциал  $\lambda$  и рассмотрим гамильтониан

$$H = \sum_{k, \sigma} (E(k) - \lambda) a_{k, \sigma}^+ a_{k, \sigma} + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + g \sum_{\substack{k, q, \sigma \\ q=k'-k}} \left( \frac{\hbar \omega_q}{2V} \right)^{1/2} a_{k, \sigma}^+ a_{k', \sigma} b_q^+ + \text{комплексно сопряженное}, \quad (1)$$

где  $E(k)$  — энергия электрона;  $\hbar \omega_q$  — энергия фонона;  $g$  — константа связи, — объем системы.

Для вычисления статистической суммы системы

$$Z = \text{Sp } e^{-\beta H}, \quad \beta = \frac{1}{k_0 T}, \quad (2)$$

используемся операторным исчислением Фейнмана <sup>(4)</sup> и исключим фоновые амплитуды, после чего получим

$$Z = X \text{Sp} \exp \left\{ - \int_0^\beta H_{es} ds + \sum_{q \neq 0} (1 + \bar{n}_q) \int_0^\beta ds \int_0^s dp \gamma_{qs}^+ \gamma_{qp} e^{-\hbar \omega_q (s-p)} + \right. \\ \left. + \sum_{q \neq 0} \bar{n}_q \int_0^\beta ds \int_0^s dp \gamma_{qs} \gamma_{qp}^+ e^{\hbar \omega_q (s-p)} \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $H_e$  — первый член оператора (1),  $\gamma_q = g \left( \frac{\hbar \omega_q}{2V} \right)^{1/2} \sum_{k, \sigma} a_{k, \sigma}^+ a_{k+q, \sigma}$ ,  $X =$

$\prod_{q \neq 0} (1 + \bar{n}_q)$  — статистическая сумма свободной решетки;  $\bar{n}_q = (e^{\beta \hbar \omega_q} - 1)^{-1}$ ;

$p$  — упорядочивающие индексы.

Заметим, что если в (3) опустить упорядочивающие индексы  $s$ , у операторов  $H_e$ ,  $\gamma_q$ ,  $\gamma_q^+$  и произвести интегрирование, то в экспоненте этого выражения появится четвертая форма модельного гамильтониана выведенная ранее в работе (5).

Возвращаясь к рассмотрению (3), воспользуемся вариационным принципом для статистической суммы (6)

$$Z \geq Z_0 e^{-\beta S}, \quad (4)$$

где

$$Z_0 = \text{Sp } e^{-\beta H_0}, \quad S = \frac{1}{Z_0 \beta} \text{Sp} \left[ \int_0^\beta (\tilde{H} - H_0)_s ds \exp \left( - \int_0^\beta H_{0,p} dp \right) \right]. \quad (5)$$

Под  $-\int_0^\beta \tilde{H}_s ds$  понимается выражение, содержащееся в фигурной скобке (3);  $H_0$  — пробный оператор Гамильтона. (5) учитывает, что след берется от  $T$ -упорядоченной экспоненты.

Легко заметить, что в случае ко да  $(\tilde{H} - H_0)_s$  зависит только от одного упорядочивающего индекса, (5) переходит в соответствующее выражение работы (6a). Вместе с тем вариационная теорема (4), (5) эквивалентна общей вариационной теореме (66), представленной в лагранжевой форме.

Для выбора  $H_0$ , следуя основной идее Н. Н. Боголюбова (7), перейдем к новым ферми-амплитудам  $\alpha_{f0}$ ,  $\alpha_{f1}$  при помощи канонического преобразования \*

$$\alpha_{f_0} = u_f a_{f, 1/2} - v_f a_{-f, -1/2}^+, \quad \alpha_{f_1} = u_f a_{-f, -1/2} + v_f a_{f, 1/2}^+, \quad u_f^2 + v_f^2 = 1. \quad (6)$$

В качестве  $H_0$  примем выражение

$$H_0 = \sum_k \Omega(k) (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1}), \quad (7)$$

где  $\Omega(k)$  — энергия новых элементарных возбуждений. Функции  $\Omega(k)$ ,  $u_k$  определим при помощи вариационного принципа из условия максимума правой части (4) или минимума термодинамического потенциала системы. В результате вычислений получим для  $S$  выражение

$$\begin{aligned} S = & 2 \sum_k (E(k) - \lambda) v_k^2 + 2 \sum_k [(E(k) - \lambda) (u_k^2 - v_k^2) - \Omega_k] N_k - \\ & - \frac{g^2}{2V} \sum_k \sum_{k'} \hbar \omega_q \left\{ (u_k v_{k'} + u_{k'} v_k)^2 \left[ \frac{(1 + \bar{n}_q)(1 - \bar{N}_{k'} - \bar{N}_k) + \bar{N}_k \bar{N}_{k'}}{\hbar \omega_q + \Omega_k + \Omega_{k'}} + \right. \right. \\ & + \left. \frac{\bar{N}_k \bar{N}_{k'} - \bar{n}_q (1 - \bar{N}_{k'} - \bar{N}_k)}{\hbar \omega_q - \Omega_{k'} - \Omega_k} \right] + (u_k u_{k'} - v_k v_{k'})^2 \left[ \frac{\bar{n}_q (\bar{N}_{k'} - N_k) + N_{k'} - N_k N_{k'}}{\hbar \omega_q + \Omega_k - \Omega_{k'}} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\bar{n}_q (\bar{N}_k - \bar{N}_{k'}) + \bar{N}_k - \bar{N}_k \bar{N}_{k'}}{\hbar \omega_q + \Omega_{k'} - \Omega_k} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\bar{N}_k = (1 + e^{\beta \Omega_k})^{-1}$ .

Термодинамический потенциал системы имеет вид

$$\Psi = S - \frac{1}{\beta} \ln Z_0, \quad (9)$$

где  $S$  определено формулой (8),

$$Z_0 = \prod_k (1 + e^{-\beta \Omega_k})^2.$$

\* Преобразование (6) осуществляется унитарным оператором

$$S = \exp \left[ \sum_k w_k (a_{k, 1/2}^+ a_{-k, -1/2}^+ - a_{-k, -1/2} a_{k, 1/2}) \right], \quad u_k = \cos w_k, \quad v_k = \sin w_k.$$

Условие минимума термодинамического потенциала приводит к уравнениям

$$\frac{\partial \Psi}{\partial v_k} = 0; \quad (10)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \Omega_k} = 0; \quad (10a)$$

$$u_k^2 + v_k^2 = 1. \quad (10b)$$

Из (10) получаем следующие выражения для  $u_k, v_k$ :

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi(k)}{\sqrt{\xi^2(k) + c^2(k)}} \right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi(k)}{\sqrt{\xi^2(k) + c^2(k)}} \right), \quad (11)$$

$$\xi(k) = E(k) - \lambda - \text{cth} \frac{\beta \Omega_k}{2} \sum_{k'} (J(kk') - H(kk')) (u_{k'}^2 - v_{k'}^2),$$

$$c(k) = 2 \text{cth} \frac{\beta \Omega_k}{2} \sum_{k'} (J(k, k') - H(k, k')) u_{k'} v_{k'},$$

$$J(k, k') =$$

$$= \frac{g^2}{2V} \frac{\hbar \omega_q [1 + 2\bar{N}_k \bar{N}_{k'} - \bar{N}_k - \bar{N}_{k'}] + (\Omega_k + \Omega_{k'}) \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_q}{2} (\bar{N}_k + \bar{N}_{k'} - 1)}{[\hbar \omega_q^2 - (\Omega_k + \Omega_{k'})^2]}, \quad (12)$$

$$H(k, k') = \frac{g^2}{2V} \frac{\hbar \omega_q [\bar{N}_k + \bar{N}_{k'} - 2\bar{N}_k \bar{N}_{k'}] + (\Omega_{k'} - \Omega_k) \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_q}{2} (\bar{N}_{k'} - \bar{N}_k)}{[\hbar \omega_q^2 - (\Omega_k - \Omega_{k'})^2]}.$$

Переходя к соотношению (10a), заметим, что при вычислении производных по  $\Omega_k$  от  $\Psi$  не следует затрагивать энергетических знаменателей этого выражения, так как это может привести к существенному превышению точности теории. Нетрудно видеть, что условие (10a) совместно указанным выше ограничением эквивалентно уравнениям

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial \Omega_k} = 2\bar{N}_k, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{N}_k} \frac{1}{\beta} \frac{\text{Sp} \left[ \int_0^\beta \tilde{H}_s ds \exp \left( - \int_0^\beta H_0 dt \right) \right]}{Z_0} = 2\Omega_k, \quad (10b)$$

$$\Psi_0 = - \frac{1}{\beta} \ln Z_0.$$

Правые части уравнений (10b) удвоены, так как энергии элементарных возбуждений двух сортов квазичастиц 0 и 1 одинаковы. (10b) после некоторых упрощений приводит к следующим результатам:

$$\Omega_k = \sqrt{(1 - \gamma(k))^2 \xi^2(k) + c^2(k)}, \quad (13)$$

$$\gamma(k) = - \frac{g^2}{2V} \sum_{k'} \hbar \omega_q \left\{ \frac{2\hbar \omega_q \Omega_{k'} \left[ \text{cth} \frac{\beta \Omega_k}{2} (u_k^2 - v_k^2) (u_{k'}^2 - v_{k'}^2) + \text{th} \frac{\beta \Omega_{k'}}{2} \right]}{[\hbar \omega_q^2 - (\Omega_k + \Omega_{k'})^2] [\hbar \omega_q^2 - (\Omega_k - \Omega_{k'})^2]} - \right. \\ \left. \frac{[\hbar \omega_q^2 - \Omega_k^2 + \Omega_{k'}^2] \left[ \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_q}{2} \text{th} \frac{\beta \Omega_{k'}}{2} \text{cth} \frac{\beta \Omega_k}{2} (u_k^2 - v_k^2) (u_{k'}^2 - v_{k'}^2) + \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_q}{2} \right]}{[\hbar \omega_q^2 - (\Omega_k + \Omega_{k'})^2] [\hbar \omega_q^2 - (\Omega_k - \Omega_{k'})^2]} \right\}. \quad (14)$$

На основании (11) и (12) получим следующее интегральное уравнение для определения величины щели  $c(k)$  в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника (13):

$$c(k) = \text{cth} \frac{\beta \Omega_k}{2} \sum_{k'} (J(k, k') - H(k, k')) \frac{c(k')}{V \xi^2(k') + c^2(k')}. \quad (14)$$

Уравнение (15) всегда имеет тривиальное решение  $c(k) = 0$ . Нетривиальное решение (15) существует лишь при температурах  $T < T_c$ . Критическая температура  $T_c$  может быть определена из следующего точного уравнения, полученного линеаризацией (15):

$$\gamma(k) = \text{cth} \frac{\beta \Omega_n(k)}{2} \sum_{k'} (J_n(k, k') - H_n(k, k')) \frac{\gamma(k')}{|\xi_n(k')|}, \quad (15)$$

где индекс  $n$  означает, что соответствующие величины берутся в нормальном состоянии металла, когда  $c = 0$ .

Весьма упрощенное уравнение для оценки  $T_c$  получим, приравняв единичный след ядра уравнения (15а). В результате имеем (при  $k_m \leq 2k_F$ ):

$$k_0 T_c^2 = 1,14 \hbar \omega_{cp} e^{-1/\rho}, \quad \rho = \frac{mk_F g^2}{2\pi^2 \hbar^2} \left( \frac{k_m}{2k_F} \right)^2, \quad (16)$$

$$\omega_{cp} = 0,303 \omega_D, \quad (17)$$

где  $k_F$  — импульс Ферми,  $\omega_D = \omega(k_m)$  — частота Дебая. (Возможно, что истинное значение  $T_c$  несколько отличается от приведенного.)

На основании уравнений (10) легко показать, что в критической точке отсутствует фазовый переход первого рода, однако в этой точке существует отличный от нуля скачок теплоемкости металла  $\Delta\sigma$ :

$$\Delta\sigma = -\beta^3 \sum_p \left[ \frac{\partial v_p}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial v_p} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \Omega_p}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \Omega_p} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right) \right]_{T_c}. \quad (18)$$

Оба члена (18) дают отличный от нуля вклад в  $\Delta\sigma$ , однако при моделировании более существенным оказывается второй член.

Примечание. Термодинамика сверхпроводимости в модели Фрелиха была рассмотрена независимо Д. Н. Зубаревым и Ю. А. Церковниковым при помощи термодинамической теории возмущений с учетом ренормировки скорости звука (3).

Автор пользуется случаем выразить глубокую признательность академикам Н. Н. Боголюбову, а также Д. Н. Зубареву, И. А. Квасникову, В. Толмачеву и Ю. А. Церковникову за ценные советы и обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, ДАН, 119, 135 (1957). <sup>2</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., 108, 1175 (1957). <sup>3</sup> И. А. Квасников, ДАН, 119, 475 (1958); 119, 162 (1957); 108, 1175 (1957). <sup>4</sup> Р. Р. Фейнман, Phys. Rev., 81, 103 (1951). (русс. пер. Пробл. совр. физ., 3 (1955)). <sup>5</sup> В. В. Толмачев, С. В. Тябликов, ЖЭТФ, 34, 66 (1958). <sup>6</sup> а) И. А. Квасников, ДАН, 110, 55 (1956); б) Н. Haken, Zs. f. Phys., 147, 323 (1958). <sup>7</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 34, 58 (1958). <sup>8</sup> Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, ДАН, 122, № 6 (1958).

В. Г. СОЛОВЬЕВ

# О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЯВЛЕНИЯ СВЕРХТЕКУЧЕГО СОСТОЯНИЯ ЯДЕРНОЙ МАТЕРИИ В СЛУЧАЕ УЧЕТА $p-p$ И $n-n$ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 VII 1958)

Структура ядерной материи во многом сходна с электронной структурой металла. Поэтому представляет интерес применить математические методы, успешно развитые в теории сверхпроводимости <sup>(1)</sup>, к изучению свойств ядерной материи.

К сверхтекучему состоянию, т. е. состоянию энергетически более низкому, чем нормальное состояние (состояние вырожденного ферми-газа), приводят слабые взаимодействия пар фермионов с равными и противоположными импульсами. Взаимодействие, приводящее к сверхтекучести ядерной материи, также можно считать слабым. Действительно, успешное применение оболочечной модели ядра свидетельствует о том, что в первом приближении силы взаимодействия между нуклонами можно свести к некоторому эффективному потенциалу, не влияющему на появление сверхтекучего состояния, и к изменению массы нуклона. Кроме того, взаимодействие между нуклонами, приводящее к сверхтекучему состоянию, зависит от степени упорядоченности в движении нуклонов, которая может быть небольшой.

Целью настоящей работы является нахождение условий, которым должен удовлетворять потенциал протон-протонного взаимодействия, для того, чтобы было возможно существование сверхтекучего состояния ядерной материи. Мы ограничим свое рассмотрение протон-протонными взаимодействиями (считаем, что  $p-p$ -взаимодействия равны  $n-n$ -взаимодействиям) и не учитываем нейтрон-протонные взаимодействия. По-видимому, этот случай представляет наибольший интерес при переходе от ядерной материи к конечному ядру.

Рассмотрим только ту часть гамильтониана взаимодействия, которая ответственна за появление сверхтекучего состояния ядерной материи, т. е. модельный гамильтониан, который представим в виде

$$H = \sum_k \{E(k) - E_F\} a_{k+}^+ a_{k+} + \frac{1}{V} \sum_{k, k'} J(k, k') a_{k+}^+ a_{-k-}^+ a_{-k'-} a_{k'+}, \quad (1)$$

где  $V$  — объем системы;  $E_F$  — параметр, играющий роль химического потенциала, в нормальном состоянии он равен энергии поверхности Ферми;  $a_{k\pm}^+$ ,  $a_{k\pm}$  операторы рождения и поглощения протона, знаки  $\pm$  характеризуют направление спина. Функция  $J(k, k')$  связана с синглетной  $J_s(k, k')$ , триплетной  $J_t(k, k')$  и тензорной  $J_T(k, k')$  потенциальными функциями  $p-p$ -взаимодействия следующим образом:

$$J(k, k') = J_s(k, k') + J_s(k, -k') + J_t(k, k') - J_t(k, -k') + \dots + 2(3e_z^2 - e^2) [J_T(k, k') - J_T(k, -k')], \quad (2)$$

где

$$e = \frac{k-k'}{|2k|}.$$

Следуя рассуждениям работы Н. Н. Боголюбова <sup>(2)</sup>, получим, что сверхтекучее состояние ядерной материи существует в том случае, когда имеются решения уравнения

$$2|E(k) - E_F| \Psi(k) + \frac{1}{V} \sum_{k'} J(k, k') \Psi(k') = E \Psi(k) \quad (1)$$

с отрицательными собственными значениями  $E = -2\delta$ ,  $\delta > 0$ .

Исследуем асимптотические решения (3) при стремлении  $J(k, k')$  к нулю, когда  $E$  также стремится к нулю, оставаясь отрицательной. Полагаем

$$\Psi(k) = \frac{\chi(k, \Omega)}{|E(k) - E_F| + \delta},$$

переходим от суммирования к интегрированию и получаем

$$2\chi(k, \Omega) + \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Omega' \int_0^\infty k'^2 k' \frac{J(|k|, |k'|, \cos \alpha)}{|E(k) - E_F| + \delta} \chi(k', \Omega') = 0, \quad (4)$$

причем  $\cos \alpha = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi')$ .

Принимая во внимание, что при  $\delta \rightarrow 0$  интеграл в (4) становится логарифмически расходящимся вблизи поверхности Ферми, перейдем к рассмотрению приближенного уравнения

$$\chi(k, \Omega) + \ln \frac{mE'(k_F)}{\delta} \cdot \frac{k_F^2}{E'(k_F)} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Omega' J(|k|, k_F, \cos \alpha) \chi(k_F, \Omega') - \\ - \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\Omega' \int_0^\infty dk' \ln |k' - k_F| \cdot \frac{d}{dk'} \left[ J(|k|, |k'|, \cos \alpha) \frac{k'^2}{E'(k')} \chi(k', \Omega) \right] = 0,$$

которое при малых  $J(k, k')$  асимптотически совпадает с (4).

Введем новую функцию

$$f(k', \Omega') = \frac{\chi(k', \Omega')}{\chi(k_F, \Omega')} \frac{1}{\ln \frac{mE'(k_F)}{\delta}},$$

причем  $f(k_F) = \frac{1}{\ln \frac{mE'(k_F)}{\delta}}$ . Уравнение для  $f(k, \Omega)$  в точке  $k = k_F$  получим

виде

$$f(k_F) + \frac{k_F^2}{E'(k_F)} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Omega' J(k_F, k_F, \cos \alpha) \frac{\chi(k_F, \Omega')}{\chi(k_F, \Omega)} - \\ - \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\Omega' \int_0^\infty dk' \ln |k' - k_F| \cdot \frac{d}{dk'} \left[ J(k_F, |k'|, \cos \alpha) \frac{k'^2}{E'(k')} f(k', \Omega') \frac{\chi(k_F, \Omega')}{\chi(k_F, \Omega)} \right] = 0. \quad (6)$$

При стремлении  $J(k, k')$  к нулю уравнение (6) имеет решение в том случае, если

$$\int d\Omega' \frac{\chi(k_F, \Omega')}{\chi(k_F, \Omega)} J(k_F, k_F, \cos \alpha) < 0. \quad (7)$$

Действительно,  $f(k_F) > 0$ , а последний член в (6) является величиной более высокого порядка малости, если для  $J(k_F, |k'|, \cos \alpha)$  не существует области в  $k'$ -пространстве, где она быстро меняется.

Разлагаем функции  $J(k_F, k_F, \cos \alpha)$  и  $\chi(k_F, \Omega)$  в ряды по полиномам Ле-андра, проводим соответствующие интегрирования и находим условия сверхтекучести ядерной материи в виде]

$$J_s^{l=0}(k_F) < 0, \quad J_s^{l=2}(k_F) < 0, \quad (8)$$

$$J_t^{l=1}(k_F) \geq 0,8, \quad J_t^{l=1}(k_F) < 0, \quad (9)$$

как каждое состояние с  $l > 2$  дает относительно малый вклад в — р-рассеяние.

Таким образом, появление сверхтекучего состояния ядерной материи связано с поведением потенциальных функций на поверхности Ферми. Для возможности существования сверхтекучего состояния ядерной материи необходимо, чтобы на поверхности Ферми потенциалы были потенциалами притяжения.

В (3) показано, что потенциалы протон-протонного взаимодействия имеют характер отталкивания при длинах волн порядка  $(0,2-0,5) \cdot 10^{-13}$  см и меньше, при больших же длинах волн они имеют характер притяжения. Длина волны, соответствующая энергии поверхности Ферми  $\lambda = 0,675 \cdot 10^{-13}$  см, поэтому р-р-потенциалы вблизи поверхности Ферми имеют, в основном, характер притяжения.

Таким образом, на основании данных о р-р-потенциалах можно сделать вывод: условия сверхтекучести ядерной материи выполняются, если р-р-взаимодействия играют главную роль в появлении сверхтекучего состояния и если эти взаимодействия являются слабыми.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за постоянный интерес к работе и ценные замечания.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
24 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд. АН СССР, 1958. <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, ДАН, 119, 2 (1958). <sup>3</sup> P. S. Signell, R. E. Marshak, Phys. Rev., 106, 832 (1957); L. Gammel, R. M. Thaler, Phys. Rev., 107, 291, 1337 (1957).

Член-корреспондент АН СССР Е. Н. БЛИНОВА

# К ВОПРОСУ О ПРОГНОЗЕ СГЛАЖЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СРЕДНЕМ УРОВНЕ АТМОСФЕРЫ

Для предвычисления поля функции тока  $\psi$  на среднем уровне атмосферы может служить уравнением переноса абсолютного вихря

$$\frac{\partial \Delta \psi}{\partial t} + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial \theta} \right) + 2\omega \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $a_0$  — радиус Земли;  $\omega$  — угловая скорость вращения Земли;  $\theta$  — долготное широты (увеличивающееся к югу);  $\lambda$  — долгота места (увеличивающаяся к востоку);  $t$  — время;

$$\Delta \psi = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \frac{1}{\sin^2 \theta} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2}. \quad (2)$$

Будем считать движение на среднем уровне атмосферы турбулентным, попытаемся, отправляясь от уравнения (1), найти суммарно-статистическое описание этого движения. Мы будем при этом следовать Л. В. Келлеру <sup>(1)</sup>, который показал, как можно построить для полной системы уравнений гидромеханики законченную систему характеристик в предположении, что третьими моментами связи можно пренебречь.

Уравнение (1) содержит лишь одну функцию  $\psi(\theta, \lambda, t)$ . Будем искать сглаженные значения этой функции  $\bar{\psi}(\theta, \lambda, t)$ . Отклонения от сглаженных значений обозначим через  $\psi'(\theta, \lambda, t)$ :

$$\psi'(\theta, \lambda, t) = \psi(\theta, \lambda, t) - \bar{\psi}(\theta, \lambda, t). \quad (3)$$

Применяя сглаживание к уравнению (1), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \bar{\psi}}{\partial t} + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} \left( \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \theta} \frac{\partial \Delta \bar{\psi}}{\partial \lambda} - \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \lambda} \frac{\partial \Delta \bar{\psi}}{\partial \theta} \right) + 2\omega \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \lambda} + \\ + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \overline{\frac{\partial \psi'}{\partial \theta} \Delta \psi'} \right) - \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \overline{\frac{\partial \psi'}{\partial \lambda} \Delta \psi'} \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение (4) содержит кроме искомой функции  $\bar{\psi}$  еще две сглаженные величины

$$\overline{\frac{\partial \psi'}{\partial \theta} \Delta \psi'}, \quad \overline{\frac{\partial \psi'}{\partial \lambda} \Delta \psi'}. \quad (5)$$

Эти величины могут быть выражены через моменты связи. По Л. В. Келлеру момент связи  $B_{\varphi}^f$  двух функций  $\varphi$  и  $f$  определяется таким образом:

$$B_{\varphi}^f = \overline{\varphi'(\theta - \theta', \lambda - \lambda', t) f'(\theta + \theta', \lambda + \lambda', t)} \quad (6)$$

( $\varphi'$  и  $f'$  — отклонения функций  $\varphi$  и  $f$  от их средних значений).

Это функция 5 переменных:  $\theta, \theta', \lambda, \lambda', t$ .

Тогда

$$\overline{\frac{\partial \psi'}{\partial \theta} \Delta \psi'} = (B_{\partial \psi / \partial \theta}^{\Delta \psi})_{\theta' = \lambda' = 0}, \quad \overline{\frac{\partial \psi'}{\partial \lambda} \Delta \psi'} = (B_{\partial \psi / \partial \lambda}^{\Delta \psi})_{\theta' = \lambda' = 0}.$$

С другой стороны, по самому определению (6) имеем

$$B_{\varphi}^{\partial \chi / \partial s} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial B_{\varphi}^{\chi}}{\partial s} + \frac{\partial B_{\varphi}^{\chi}}{\partial \sigma} \right), \quad B_{\partial \chi / \partial s}^{\varphi} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial B_{\chi}^{\varphi}}{\partial s} - \frac{\partial B_{\chi}^{\varphi}}{\partial \sigma} \right), \quad (7)$$

где  $\chi$  — любая функция;  $s$  берется вместо  $\theta$  или  $\lambda$ ;  $\sigma$  берется вместо  $\theta'$  или  $\lambda'$  соответственно; отсюда

$$B_{\partial \psi / \partial \theta}^{\Delta \psi} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial B_{\psi}^{\Delta \psi}}{\partial \theta} - \frac{\partial B_{\psi}^{\Delta \psi}}{\partial \theta'} \right), \quad B_{\partial \psi / \partial \lambda}^{\Delta \psi} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial B_{\psi}^{\Delta \psi}}{\partial \lambda} - \frac{\partial B_{\psi}^{\Delta \psi}}{\partial \lambda'} \right). \quad (8)$$

Используя представление для  $\Delta \psi$  (2), мы можем продолжить это преобразование и выразить наши моменты связи исключительно через момент связи  $B_{\psi}^{\psi}$ . Попутно введем новые переменные:

$$\theta_1 = \theta - \theta', \quad \theta_2 = \theta + \theta', \quad \lambda_1 = \lambda - \lambda', \quad \lambda_2 = \lambda + \lambda'.$$

После простых выкладок получим

$$B_{\partial \psi / \partial \theta}^{\Delta \psi} = \frac{\partial}{\partial \theta_1} (\Delta_2 B_{\psi}^{\psi}), \quad B_{\partial \psi / \partial \lambda}^{\Delta \psi} = \frac{\partial}{\partial \lambda_1} (\Delta_2 B_{\psi}^{\psi}), \quad (9)$$

где

$$\Delta_2 = \frac{1}{\sin \theta_2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} \left( \sin \theta_2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_2} \frac{\partial}{\partial \lambda_2^2}. \quad (10)$$

Окончательно (4) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \bar{\psi}}{\partial t} + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} \left( \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \theta} \frac{\partial \Delta \bar{\psi}}{\partial \lambda} - \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \lambda} \frac{\partial \Delta \bar{\psi}}{\partial \theta} \right) + 2\omega \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \lambda} + \\ + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} \left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial \lambda_2 \partial \theta_1} - \frac{\partial^2}{\partial \lambda_1 \partial \theta_2} \right) \Delta_2 B_{\psi}^{\psi} \right] = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

при  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ ,  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ .

Чтобы замкнуть задачу, мы должны построить второе уравнение, связывающее  $\bar{\psi}$  и  $B_{\psi}^{\psi}$ . Составим для этого выражение  $\partial B_{\Delta \psi}^{\Delta \psi} / \partial t$ . Так как

$$\frac{\partial B_{\Delta \psi}^{\Delta \psi}}{\partial t} = B_{\partial \Delta \psi / \partial t}^{\Delta \psi} + B_{\Delta \psi}^{\partial \Delta \psi / \partial t},$$

то, пользуясь (1) и (6), найдем

$$\begin{aligned} a_0^2 \frac{\partial B_{\Delta \psi}^{\Delta \psi}}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta_1} [B_{\partial \psi / \partial \lambda \cdot \partial \Delta \psi / \partial \theta}^{\Delta \psi} - B_{\partial \psi / \partial \theta \cdot \partial \Delta \psi / \partial \lambda}^{\Delta \psi}] + \\ + \frac{1}{\sin \theta_2} (B_{\Delta \psi}^{\partial \psi / \partial \lambda \cdot \partial \Delta \psi / \partial \theta} - B_{\Delta \psi}^{\partial \psi / \partial \theta \cdot \partial \Delta \psi / \partial \lambda}) - 2\omega a_0^2 (B_{\partial \psi / \partial \lambda}^{\Delta \psi} + B_{\Delta \psi}^{\partial \psi / \partial \lambda}). \end{aligned} \quad (12)$$

Используем теперь основной постулат Л. В. Келлера о возможности пренебрежения третьими моментами. В согласии с этим постулатом

$$B_{\varphi}^{\partial \chi / \partial s} = \frac{\partial \bar{\chi}_2}{\partial s_2} B_{\varphi}^{\chi} + \bar{f}_2 \frac{\partial B_{\varphi}^{\chi}}{\partial s_2}, \quad (13)$$

$$B_{\partial \chi / \partial s}^{\varphi} = \frac{\partial \bar{\chi}_1}{\partial s_1} B_{\varphi}^{\chi} + \bar{f}_1 \frac{\partial B_{\varphi}^{\chi}}{\partial s_1}.$$

Здесь  $\bar{\chi}_1 = \bar{\chi}(\theta_1, \lambda_1, t)$ ,  $\bar{\chi}_2 = \bar{\chi}(\theta_2, \lambda_2, t)$ ,  $\bar{f}_1 = \bar{f}(\theta_1, \lambda_1, t)$ ,  $\bar{f}_2 = \bar{f}(\theta_2, \lambda_2, t)$ .

Применяя (13) к (12), получим

$$\begin{aligned}
 a_0^2 \frac{\partial B_{\Delta\psi}^{\Delta\psi}}{\partial t} = & \frac{1}{\sin \theta_1} \left[ \frac{\partial \bar{\psi}_1}{\partial \lambda_1} \frac{\partial B_{\Delta\psi}^{\Delta\psi}}{\partial \theta_1} - \frac{\partial \bar{\psi}_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial B_{\Delta\psi}^{\Delta\psi}}{\partial \lambda_1} - \frac{\partial \Delta_1 \bar{\psi}_1}{\partial \lambda_1} B_{\Delta\psi/\partial \theta} - \right. \\
 & \left. - \left( 2\omega a_0^2 \sin \theta_1 - \frac{\partial \Delta_1 \bar{\psi}_1}{\partial \theta_1} \right) B_{\Delta\psi/\partial \lambda}^{\Delta\psi} \right] + \\
 & + \frac{1}{\sin \theta_2} \left[ \frac{\partial \bar{\psi}_2}{\partial \lambda_2} \frac{\partial B_{\Delta\psi}^{\Delta\psi}}{\partial \theta_2} - \frac{\partial \bar{\psi}_2}{\partial \theta_2} \frac{\partial B_{\Delta\psi}^{\Delta\psi}}{\partial \lambda_2} - \frac{\partial \Delta_2 \bar{\psi}_2}{\partial \lambda_2} B_{\Delta\psi/\partial \theta} - \right. \\
 & \left. - \left( 2\omega a_0^2 \sin \theta_2 - \frac{\partial \Delta_2 \bar{\psi}_2}{\partial \theta_2} \right) B_{\Delta\psi/\partial \lambda}^{\Delta\psi} \right].
 \end{aligned}$$

Применяя затем преобразование типа (9), получим окончательно:

$$\begin{aligned}
 a_0^2 \Delta_1 \Delta_2 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial t} = & \frac{1}{\sin \theta_1} \left[ \frac{\partial \bar{\psi}_1}{\partial \lambda_1} \frac{\partial}{\partial \theta_1} (\Delta_1 \Delta_2 B_{\psi}^{\psi}) - \frac{\partial \bar{\psi}_1}{\partial \theta_1} \Delta_1 \Delta_2 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial \lambda_1} - \right. \\
 & - \frac{\partial \Delta_1 \bar{\psi}_1}{\partial \lambda_1} \Delta_2 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial \theta_1} - \left( 2\omega a_0^2 \sin \theta_1 - \frac{\partial \Delta_1 \bar{\psi}_1}{\partial \theta_1} \right) \Delta_2 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial \lambda_1} \left. \right] + \\
 & + \frac{1}{\sin \theta_2} \left[ \frac{\partial \bar{\psi}_2}{\partial \lambda_2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} (\Delta_1 \Delta_2 B_{\psi}^{\psi}) - \frac{\partial \bar{\psi}_2}{\partial \theta_2} \Delta_1 \Delta_2 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial \lambda_2} - \right. \\
 & - \frac{\partial \Delta_2 \bar{\psi}_2}{\partial \lambda_2} \Delta_1 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial \theta_2} - \left( 2\omega a_0^2 \sin \theta_2 - \frac{\partial \Delta_2 \bar{\psi}_2}{\partial \theta_2} \right) \Delta_1 \frac{\partial B_{\psi}^{\psi}}{\partial \lambda_2} \left. \right]. \quad (14)
 \end{aligned}$$

Два функционально-дифференциальных уравнения (11) и (14) позволяют определить две функции  $\bar{\psi}$  и  $B_{\psi}^{\psi}$  по заданным начальным значениям их. Решение можно провести шагами по времени, определяя сперва из уравнения (11) (уравнение Пуассона)  $\partial \bar{\psi} / \partial t$  и из уравнения (14)  $\partial B_{\psi}^{\psi} / \partial t$  (двукратное решение уравнения Пуассона).

Сглаживание может быть проведено разными способами. В частности, если под сглаживанием понимать осреднение по кругу широты, то мы получим систему уравнений, решая которую можно дать прогноз непосредственно индекса циркуляции (минуя прогноз незональной циркуляции).

Институт прикладной геофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
6 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. В. Келлер, Журн. геофиз. и метеорол., 2, № 3—4 (1925).

Г. И. КРУГЛЯКОВА

## ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СОЛЕЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ ВОДЫ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 VI 1958)

Одним из наиболее распространенных приборов для определения магнитной восприимчивости горных пород является аstaticкий магнитомер С. Ш. Долгинова. Градуировку этого прибора для определения магнитной восприимчивости горных пород рекомендуется производить не абсолютным методом по току, а относительным — по парамагнитным солям. При градуировке прибора используются ряд солей и окислов, соли могут быть безводными и гидратированными.

К числу парамагнитных соединений, которые обычны в химических лабораториях и которыми поэтому широко пользуются при градуировке приборов полевые и стационарные магнитные лаборатории, принадлежат <sup>(1)</sup>:

Безводные соли:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Кристаллогидраты:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Все перечисленные безводные соли могут быть получены просушиванием кристаллогидратов при определенной температуре: кристаллогидраты также могут быть получены путем гидратации безводных солей.

При градуировке магнитометра парамагнитными соединениями нам пришлось столкнуться с непостоянством магнитной восприимчивости солей, которая зависит от процента содержания в них воды. Ввиду отсутствия в литературе соответственных данных, мы приводим здесь результаты наших исследований.

Закон изменения магнитной восприимчивости соли в зависимости от содержания в ней воды не изображается прямой линией, соединяющей максимальное значение магнитной восприимчивости безводной соли с нулевым значением магнитной восприимчивости, соответствующим 10% дистиллированной воды. Для установления закона изменения магнитной восприимчивости соли в зависимости от содержания воды мы произвели следующие исследования.

Безводные соли  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ , соль Мора  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и др. были получены просушиванием при повышенной температуре, указанной для каждой соли в работе <sup>(2)</sup>. Некоторые безводные соли резко отличаются от их кристаллогидратов по внешнему виду. Так, безводный  $\text{CoCl}_2$  — светло-синий порошок, в то время как  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — красные моноклинические кристаллы; безводный  $\text{NiSO}_4$  — светло-желтый, а  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — зеленые кристаллы и т. д.

По 4 г каждой соли в одинаковой фарфоровой посуде были помещены в эксикатор с дистиллированной водой и в течение от 1 до 5 недель для различных солей отмечалось увеличение веса соли, обусловленное присоединением воды, и соответственные изменения значений магнитной восприимчивости гидратирующейся соли. Наблюдение прекращалось по мере размокания соли, которое наступает обычно вскоре после присоединения всей кристал-

лизационной воды. Дальнейшее изменение магнитной восприимчивости соли в зависимости от содержания воды наблюдалось по растворам, составленным из безводной соли с определенным количеством дистиллированной воды.

Полученный закон изменения магнитной восприимчивости соли в зависимости от содержания в ней воды изображается ломаной линией. Характер перелома линии определяет величину магнитной восприимчивости безводной соли, и чем она больше, тем резче намечаются изломы линий. В отдельных случаях, при малых значениях магнитной восприимчивости безводной соли, изломы почти незаметны.

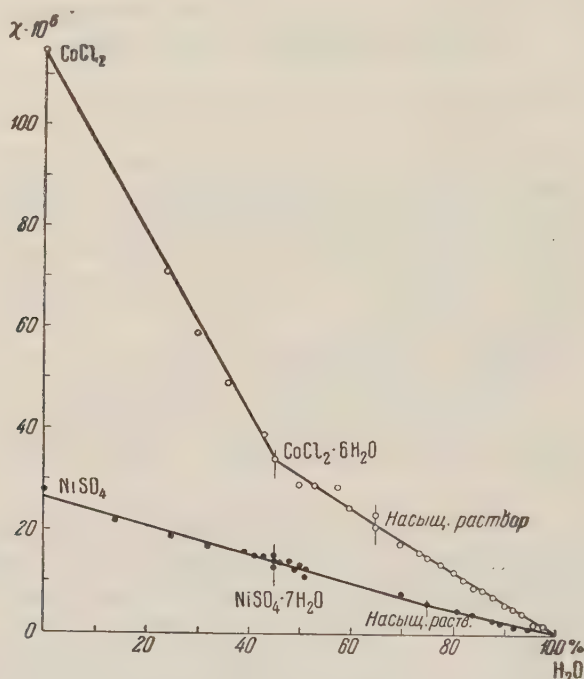


Рис. 1. Магнитная восприимчивость солей  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NiSO}_4$  в зависимости от содержания в них воды

Первый участок кривой (см. рис. 1) соединяет значение магнитной восприимчивости безводной соли со значением магнитной восприимчивости ее кристаллогидрата и характеризует их механическую двухфазную смесь с различным процентным соотношением двух фаз. При переходе соли из безводного состояния в кристаллогидрат вода входит в кристаллическую решетку соли и изменяет ее структуру. Конечно, не вся безводная соль сразу превращается в кристаллогидрат. Происходит постепенное смешение молекул безводной соли, обладающей большой магнитной восприимчивостью, с молекулами ее кристаллогидрата, обладающего меньшей магнитной восприимчивостью. По мере увеличения количества присоединенной воды все большее число молекул безводной соли гидратируется, и магнитная восприимчивость уменьшается до значения магнитной восприимчивости полного кристаллогидрата.

Второй участок кривой характеризует двухфазную смесь кристаллогидрата с насыщенным раствором соли. Она соединяет значение магнитной восприимчивости кристаллогидрата со значением магнитной восприимчивости насыщенного раствора данной соли, характеризуя их механическую смесь.

Последний, третий участок соединяет значения магнитной восприимчивости насыщенного раствора со значением магнитной восприимчивости

дистиллированной воды — с нулем. Характер кривой определяет процентное содержание компонентов смеси и степень гидратации ионов.

Проведенные исследования позволяют сделать важный вывод о характере изменения магнитной восприимчивости солей в зависимости от наличия в них воды — как в структуре молекулы соли, так и при ее механической примеси — и дает возможность определить по магнитной восприимчивости раствора концентрацию в нем соли.

Приводимые в литературе значения магнитной восприимчивости солей должны сопровождаться указанием, к какому состоянию соли относится данное значение магнитной восприимчивости.

Выбирая эталоны для градуировки магнитометров, следует предварительно просушивать соли при определенной температуре и брать заведомо безводные соединения с определенными для них значениями магнитной восприимчивости, либо выбирать в качестве эталонов стойкие соединения, не присоединяющие практически воды.

К таким соединениям относится безводная двуокись марганца  $MnO_2$  — черный кристаллический или аморфный порошок, который, в обычных условиях не присоединяет влаги и не изменяет своего состава при прокаливании, а следовательно, не изменяет своей магнитной восприимчивости, равной  $38 \cdot 10^{-6}$  CGSM.

Достаточно стойким является водное соединение  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  — соль Мора, которая в течение ряда лет при нормальных условиях хранения не меняет влажности и магнитной восприимчивости, равной  $27 \cdot 10^{-6}$  CGSM.

Нахождение других стойких соединений, не меняющих влажности в обычных условиях и, следовательно, сохраняющих свою магнитную восприимчивость, является предметом дальнейших исследований.

Наименее удачным из применяемых сейчас эталонов является  $MnCl_2$ , который, с одной стороны, легко увлажняется, а с другой, при прокаливании на воздухе переходит в  $Mn_3O_4$  с выделением  $HCl$ .

Установленные закономерности изменения магнитной восприимчивости соли в зависимости от содержания в ней воды или соли в воде в случае раствора не только могут быть использованы при выборе эталонов для градуировки магнитометров при изучении магнитных свойств горных пород, но также могут найти применение в химической промышленности для определения влажности солей и при определении концентрации соляных растворов.

Институт геологии полезных ископаемых  
Академии наук УССР

Поступило  
10 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. М. Яновский, Н. И. Спиридович, Сборн. тр. Всесоюз. научно-иссл. инст. метрологии им. Д. И. Менделеева, в. 1 (43) (1940). <sup>2</sup> Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1947.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. И. БОЛТАКС и В. И. СОКОЛОВ

**О КОЭФФИЦИЕНТЕ ПОГЛОЩЕНИЯ (ОСЛАБЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ)  
БЕТА-ЛУЧЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 14 VII 1958)

Для расчетов, связанных с поглощением  $\beta$ -лучей в тонких пленках поглотителя, обычно пользуются наблюдающейся на опыте экспоненциальной зависимостью

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность пучка  $\beta$ -лучей без поглотителя;  $I$  — интенсивность пучка, прошедшего через слой поглотителя толщиной  $x$ ;  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения, зависящий от электронной плотности вещества-поглотителя и граничной энергии  $\beta$ -спектра. Вместо линейного коэффициента поглощения  $\mu$  часто удобнее пользоваться массовым коэффициентом поглощения  $\mu_\rho$ , равным отношению  $\mu/\rho$ ; здесь  $\rho$  — плотность вещества-поглотителя. При этом считается, что поскольку массовая тормозная способность для  $\beta$ -частиц определяется электронной плотностью вещества, то в пределах постоянства отношения  $Z/A$  (где  $Z$  — атомный номер,  $A$  — атомный вес) массовый коэффициент поглощения  $\mu_\rho$  для  $\beta$ -лучей с данной граничной энергией должен быть постоянной величиной и не зависеть от природы поглотителя (<sup>1-3</sup>).

Однако, когда в процессе некоторых исследований полупроводников с использованием  $\beta$ -активных изотопов в качестве индикаторов нам понадобились данные о коэффициентах поглощения  $\beta$ -лучей и мы сопоставили измеренные и вычисленные по табличным данным для алюминия их значения, то убедились, что утверждение о независимости массового коэффициента поглощения от природы поглотителя здесь не имеет места. Поэтому нам представлялось интересным проследить, как связан массовый коэффициент поглощения  $\beta$ -лучей с некоторыми специфическими особенностями полупроводниковых материалов, в частности с особенностями строения энергетического спектра электронов в полупроводниках — наличием запрещенной зоны.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие полупроводниковые материалы: S, Se, Te, Ge, InSb, GaSb, HgSe, CdTe, ZnTe, PbTe, PbSe, а также щелочногалогенидные соединения NaCl, CuBr, KCl, KBr, KJ. Источниками  $\beta$ -лучей служили радиоактивные изотопы: S<sup>35</sup>, Ca<sup>45</sup>, W<sup>185</sup>, Sr<sup>90</sup>, Te<sup>204</sup>, P<sup>32</sup>, обладающие простым и  $\beta$ -спектрами и обеспечивающие исследование в широком интервале энергии от 0,169 до 1,701 Мэв.

Исследование производилось на тонких пленках, полученных испарением в вакууме. Подложками служили пластинки конденсаторной слюды толщиной 15—20  $\mu$ . Для каждого из исследованных веществ было изготовлено по несколько образцов толщиной от 2—3 до 20—30  $\mu$ . Толщина слоя определялась взвешиванием на микроаналитических весах с чувствительностью 0,02 мг, а однородность слоя по толщине контролировалась с помощью оптиметра или микроинтерферометра. Контроль химического состава слоев осуществлялся посредством измерений удельного сопротивления и постоянной Холла отдельных образцов.

Измерения коэффициентов поглощения производились с помощью тор-  
ковых счетчиков на стандартной измерительной установке типа Б. Источ-  
ник  $\beta$ -излучения помещался в алюминиевой чашечке на фиксированном  
расстоянии от счетчика, а между счетчиком и источником помещались

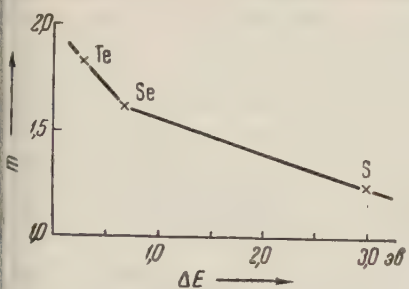


Рис. 1. Относительные коэффициенты поглощения  $\beta$ -лучей изотопа  $P^{32}$  в сере, селене и теллуре

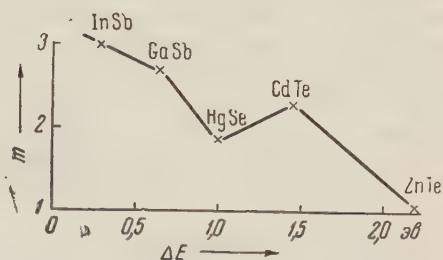


Рис. 2. Относительные коэффициенты поглощения  $\beta$ -лучей изотопа  $Tl^{204}$  в бинарных полупроводниковых соединениях с решеткой типа  $ZnS_j$

исследуемые пленки вещества-поглотителя. При этом измерялись значения интенсивности в зависимости от толщины пленки и по полученным данным определялось значение  $\mu_0$ .

Как известно, результаты измерения на счетчиках весьма чувствительны к взаимному расположению поглотителя и источника излучения относительно счетчика. Для того чтобы исключить влияние этого геометрического фактора, мы в наших опытах воспользовались относительными измерениями поглощения, определяя каждый раз коэффициент  $\beta$ -лучей в исследуемом веществе ( $\mu_{PX}$ ) и в эталоне ( $\mu_{PAl}$ ) (в качестве эталона нами был выбран алюминий). Опыт показал, что независимо от изменения геометрических условий (одинаковых как для алюминия, так и для исследуемого вещества) отношение  $\mu_{PX}/\mu_{PAl}$  всегда остается постоянной величиной (для  $\beta$ -лучей каждого изотопа). В связи с этим все данные о коэффициентах поглощения  $\beta$ -лучей в исследованных веществах приводятся нами в относительных единицах  $m = \mu_{PX}/\mu_{PAl}$ .

На рис. 1 приводятся значения относительных коэффициентов поглощения  $\beta$ -лучей радиоактивного изотопа фосфора  $P^{32}$  для серы, селена и теллура. По оси абсцисс здесь отложено значение ширины запрещенной зоны энергетического спектра электронов в этих веществах ( $\Delta E$ ). Аналогичные графики приводятся на рис. 2 для бинарных полупроводниковых соединений со структурой цинковой обманки и на рис. 3 — для щелочногалогенидных соединений и полупроводников со структурой NaCl.

Из приведенных графиков наглядно видно:

1. Для исследованных полупроводников и щелочногалогенидных кристаллов массовый коэффициент поглощения  $\beta$ -лучей в ряде случаев существенно отличается от значения массового коэффициента поглощения алюминия.
2. Несмотря на значительный разброс данных, в пределах каждой группы веществ с одинаковой структурой (обладающих одинаковой формой Brillouinovыx зон) и сходными физико-химическими свойствами

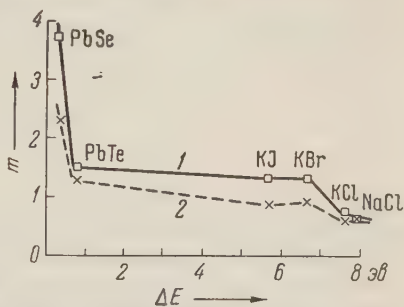


Рис. 3. Относительные коэффициенты поглощения  $\beta$ -лучей в щелочногалогенидных и полупроводниковых соединениях с решеткой NaCl. 1 —  $\beta$ -лучи  $P^{32}$ ; 2 —  $\beta$ -лучи  $Ca^{45}$

наблюдается закономерное увеличение коэффициента поглощения с уменьшением ширины запрещенной зоны.

Для того, чтобы еще раз убедиться в том, что массовый коэффициент поглощения  $\beta$ -лучей в полупроводниках чувствителен к ширине запрещенной зоны, мы решили проверить это на двух модификациях одного и того же вещества, обладающих различными значениями ширины запрещенной зоны. Удобным объектом для этой цели оказался селен, аморфная модификация которого имеет ширину запрещенной зоны  $\sim 2,3$  эв, а кристаллическая модификация  $\sim 0,7$  эв. Была изготовлена серия пленок аморфного селена, на которых было измерено поглощение. Затем эти пленки подверглись кристаллизации и при тех же условиях снова было измерено поглощение. Оказалось, что во всех случаях поглощение увеличивается примерно на 40%.

Полученная зависимость массового коэффициента поглощения  $\beta$ -лучей от ширины запрещенной зоны полупроводников и щелочногалоидных кристаллов находится в качественном согласии с современными представлениями о механизме поглощения  $\beta$ -лучей в веществе.

Как известно, ослабление интенсивности пучка  $\beta$ -частиц при прохождении через твердое тело вызывается рядом сложных явлений, связанных с процессом упругих и неупругих соударений быстрых частиц с электронными оболочками и атомными ядрами вещества. Однако для  $\beta$ -частиц рассматриваемых нами энергий основную роль в поглощении играют процессы возбуждения и ионизации электронных оболочек атомов вещества-поглотителя и связанные с этим потери энергии  $\beta$ -частиц. Как следует из теории <sup>(4)</sup>, удельные потери энергии движущейся заряженной частицей на возбуждение и ионизацию электронных оболочек атомов вещества-поглотителя связаны с усредненным значением потенциала ионизации этих атомов  $I$  соотношением

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{2\pi e^4 N Z}{E} \lg \frac{E}{I}. \quad (2)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона;  $Z$  — атомный номер;  $N$  — число атомов в 1 см<sup>3</sup> вещества-поглотителя;  $E$  — кинетическая энергия  $\beta$ -частицы. Поскольку вероятность ионизации обратно пропорциональна потенциалу ионизации, а вероятность ионизации электронов внутренних оболочек на порядок величины меньше вероятности ионизации электронов внешних оболочек, то без большой погрешности можно в качестве величины  $I$  принять значение потенциала ионизации валентных атомов. В непроводящих же твердых телах (полупроводниках и диэлектриках) величине  $I$  будет соответствовать ширина запрещенной зоны  $\Delta E$ . Отсюда, вероятно, и вытекает наблюдающаяся связь коэффициента поглощения  $\beta$ -лучей в полупроводниках и щелочногалоидных кристаллах с шириной запрещенной зоны.

Полученные нами результаты носят лишь качественный характер и требуют еще количественного уточнения. Однако нам казалось целесообразным обратить внимание на наблюдающиеся особенности в поглощении  $\beta$ -лучей полупроводниками и щелочногалоидными кристаллами, которые следует иметь в виду при расчетах, связанных с ослаблением интенсивности  $\beta$ -лучей в тонких слоях этих веществ.

Выражаем благодарность Б. Т. Плачену за помощь в изготовлении пленок аморфного и кристаллического селена и участие в измерениях.

Институт полупроводников  
Академии наук СССР

Поступило  
19 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Фридлендер, Дж. Кеннеди, Введение в радиохимию, ИЛ, 1952, стр. 161. <sup>2</sup> А. Н. Мури́н, Введение в радиохимию, Л., 1955, стр. 105. <sup>3</sup> С. М. Ра́йский, В. Ф. Смирнов, Физические основы метода радиоактивных изотопов, М., 1956, стр. 98. <sup>4</sup> Экспериментальная ядерная физика, под ред. Э. Сегре, ИЛ, 1955, стр. 215.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. КАЗАНЦЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ  $K\beta$ -ГРУППЫ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА  
МАРГАНЦА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Mn — Ni**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 IV 1958)

Настоящее исследование является продолжением работ автора, начатых в 1952 г. (1, 2). Изучено поведение формы, ширины, интенсивности и длины волны  $K\beta_5$ -полос марганца под влиянием изменения состава и температуры сплавов, а также под влиянием магнитных превращений сплавов. Одновременно изучалось поведение линии  $K\beta_1$  и сателлитов  $K\beta'$  и  $K\beta'''$  марганца.

В табл. 1 приведены составы изученных сплавов. Сплавы готовились из электролитических марганца и никеля и высокочастотной вакуумной печи. Примеси составляли не более 0,025%, в том числе 0,014% Fe и 0,011% Co. Измерение температуры магнитного превращения сплавов производилось в интервале 20—350° при помощи обычного анизометра.

Спектры марганца возбуждались первичным методом и снимались при помощи вакуумного спектрографа с изогнутым кристаллом, как и в работах (3, 4). Исследуемые образцы сплавов готовились в виде круглых таблеток, диаметром 16 мм, толщиной 3 мм и запрессовывались в красномедную фольгу анода рентгеновской трубки. Температура образцов во время съемки спектров контролировалась при помощи сплавов-индикаторов \*, помещаемых в цилиндрические отверстия, расположенные в области фокусного пятна анода. Варьируя удельную нагрузку (вт/мм<sup>2</sup>) на аноде рентгеновской трубки, можно было легко попадать в области ферро- и парамагнитных состояний сплавов.

Таблица 1

| № сплавов | Содержание никеля в вес. % | Магнитное состояние при 20° | Т-ра магнит. превращ. в °C | Параметр осевой решетки в Å |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1         | 40,1                       | Не магнитный                | —                          | 3,685                       |
| 2         | 51,3                       | Не магнитный                | —                          | 3,641                       |
| 3         | 59,2                       | Не магнитный                | —                          | 3,624                       |
| 4         | 67,17                      | Оч. слабо магнитный         | 29±4                       | 3,575                       |
| 5         | 86,21                      | Ферромагнитный              | 250±5                      | 3,552                       |
| 6         | 92,43                      | Ферромагнитный              | 297±5                      | 3,534                       |

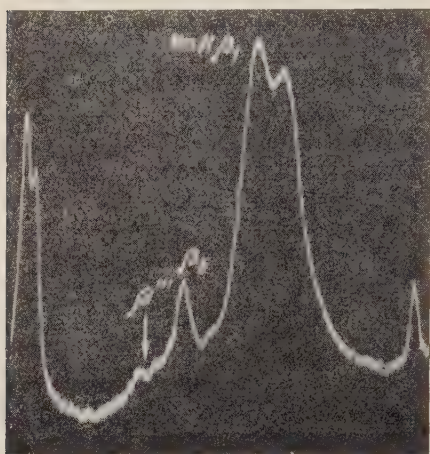
\* Измерено автором.

**Результаты**

Сателлит  $MnK\beta'''$  появлялся не во всех случаях. Порой он становился очень слабым и диффузным, что измерение длины волны его становилось невозможным. Из рассмотрения рис. 1, который приведен для иллюстрации всей  $K\beta$ -группы спектра Mn, видно, что форма сателлита  $K\beta'''$  подвержена влиянию состава сплавов: на микрофотограмме а он выступает довольно отчетливо, тогда как на микрофотограмме б, снятой при тех же условиях, но в сплаве с 51,3% Ni, этот сателлит почти исчез.  $MnK\beta'''$  оказался подверженным влиянию температуры, а также магнитных превращений спла-

\* Этот метод впервые был предложен Э. Е. Вайнштейном (7) и обстоятельно исследован автором (1).

вов. При переходе через линию магнитного превращения по оси концентраций компонентов в сплавах, а также при переходе через точку Кюри наблюдается значительное уменьшение интенсивности  $MnK\beta'''$  (см. рис. 2). Весьма интересное поведение  $K\beta'''$  под влиянием химической связи обнаружено и в ряде других работ (<sup>4</sup>, <sup>6</sup>, <sup>10</sup>).



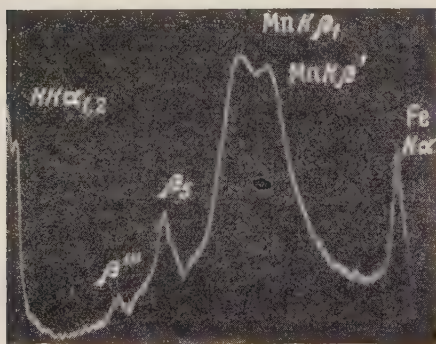
a



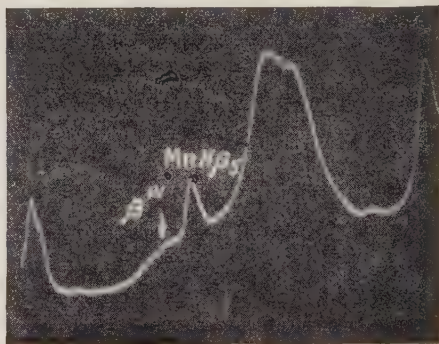
b

Рис. 1. a — сплав № 6; б — сплав № 2

Сателлит  $MnK\beta'$  во всех случаях получался довольно интенсивным. В некоторых случаях максимум его отчетливо отделен от длинноволновой ветви  $K\beta_1$  (см. рис. 3 и 4). Форма сателлита  $MnK\beta_1$  заметно искажается в



a



b

Рис. 2. Зависимость интенсивности сателлита  $K\beta'''$  марганца (сплав № 5) от магнитного превращения (переход через точку Кюри). a — до магнитного превращения, б — после магнитного превращения

ложением на него длинноволновой ветви  $K\beta'$ . Геометрическое отделение  $MnK\beta'$  от линии  $K\beta_1$  всегда вносит известные погрешности, поэтому форме сателлита  $K\beta'$  приходится судить приближенно. Однако многочисленные данные эксперимента показывают, что форма сателлита  $MnK\beta'$  явно изменяется как под влиянием температуры, так и под влиянием состава сплавов.

Определение различных характеристик линии  $MnK\beta_1$  было проведено точно, вполне достаточной для количественной оценки ее поведения. Полученные результаты эксперимента показали, что эта линия не подвержена влиянию температуры, магнитных превращений и состава сплавов.

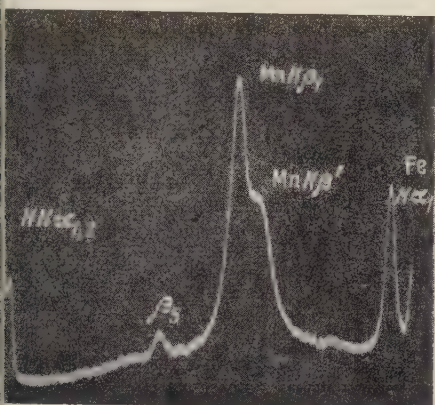


Рис. 3. Сплав № 3

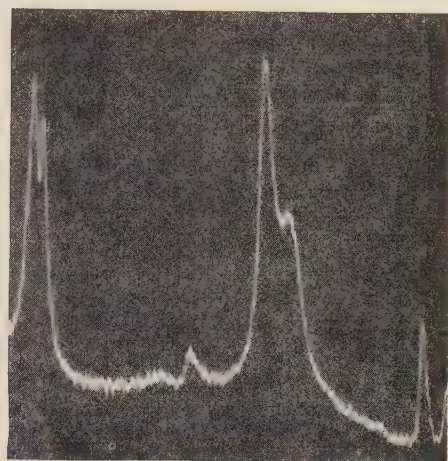


Рис. 4. Сплав № 5

Аналогичное поведение  $K\beta_1$  обнаружено и в ряде других экспериментальных исследований (7-9).

Исследование полосы  $MnK\beta_5$ , связанной с валентными электронами томов марганца в сплавах, представляло большой интерес. Результаты, иллюстрирующие поведение различных характеристик  $K\beta_5$ -полос марганца в зависимости от состава, температуры и магнитных превращений сплавов, приведены в табл. 2-5, где приняты следующие обозначения:  $\lambda K\beta_5$ -длина

Таблица 2

Зависимость характеристик  $MnK\beta_5$ -полосы от состава сплавов (при температуре около 300°)\*

| Характеристики $MnK\beta_5$ | №№ сплавов |         |         |
|-----------------------------|------------|---------|---------|
|                             | 1          | 3       | 5       |
| $\lambda K\beta_5, X$       | 1893,08    | 1893,02 | 1893,13 |
| $\Delta E_{1/2}, \text{эВ}$ | 12,0       | 12,9    | 12,2    |
| $I_{\max}$                  | 20,3       | 11,9    | 8,9     |
| $I_i$                       | 2400       | 1050    | 870     |
| $a_{\beta_5}$               | 1,4        | 1,5     | 1,4     |

Таблица 3

Зависимость характеристик  $MnK\beta_5$ -полосы от температуры (сплав № 3)

| Характеристики $MnK\beta_5$ | Область температур в °С |           |         |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|---------|
|                             | около 120               | около 300 | 400-450 |
| $\lambda K\beta_5, X$       | 1892,81                 | 1893,02   | 1893,34 |
| $\Delta E_{1/2}, \text{эВ}$ | 13,3                    | 12,9      | 11,9    |
| $I_{\max}$                  | 14,6                    | 11,9      | 10,7    |
| $I_i$                       | 1300                    | 1050      | 960     |
| $a_{\beta_5}$               | 1,32                    | 1,56      | 1,83    |

\* Все сплавы находятся в парамагнитном состоянии.

длина максимума  $K\beta_5$ -полосы (в X);  $\Delta E_{\beta_5}$  — изменение энергии  $K\beta_5$ -фотона (в электрон-вольтах) при переходе сплава из ферромагнитного состояния в парамагнитное;  $\Delta E_{1/2}$  — ширина  $MnK\beta_5$  на половине  $I_{\max}$  в электрон-вольтах,  $I_{\max}$  — интенсивность максимума  $K\beta_5$ -полосы относительно стандарта, выбранного на коротковолновой ветви линии  $K\beta_1$ ,  $I_i$  — интегральная интенсивность в относительных единицах,  $a_{\beta_5}$  — индекс асимметрии  $\beta_5$ -полосы.

Таблица 4

Изменение характеристик Мп  $K\beta_5$ -полосы при магнитном превращении, происходящем под влиянием изменения состава сплавов

| №№ сплавов | Магнитное состояние | $\lambda K\beta_5$ , X | $\Delta\lambda\beta_5$ , X | $\Delta E\beta_5$ , эв | $I_{\max}$ | $I_i$ | $\Delta E_{1/2}$ , эв | $\alpha\beta_5$ |
|------------|---------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|------------|-------|-----------------------|-----------------|
| 6          | Ферромагнитный      | 1892,32                | +0,31                      | $-1,1 \pm 0,2$         | 1,0        | 1,0   | 13,6                  | 1,31            |
| 5          | Парамагнитный       | 1893,13                |                            |                        | 0,9        | 0,9   | 12,2                  | 1,43            |

Таблица 5

Изменение характеристик Мп  $K\beta_5$ -полосы при магнитном превращении, происходящем под влиянием температуры (переход через точку Кюри)

| №№ сплавов | Магнитное состояние | $\lambda K\beta_5$ , X | $\Delta\lambda\beta_5$ , X | $\Delta E\beta_5$ , эв | $I_{\max}$ | $I_i$ | $\Delta E_{1/2}$ , эв | $\alpha\beta_5$ |
|------------|---------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|------------|-------|-----------------------|-----------------|
| 5          | Ферромагнитный      | 1892,48                | +0,47                      | $-1,6 \pm 0,2$         | 1,0        | 1,0   | 12,4                  | 1,23            |
|            | Парамагнитный       | 1892,95                |                            |                        | 0,6        | 0,8   | 10,9                  | 1,51            |
| 6          | Ферромагнитный      | 1892,32                | +0,55                      | $-1,8 \pm 0,2$         | 1,0        | 1,0   | 12,2                  | 1,30            |
|            | Парамагнитный       | 1892,87                |                            |                        | 0,7        | 0,7   | 10,3                  | 1,70            |

Подробное рассмотрение экспериментальных результатов, полученных для всех изученных сплавов (табл. 1) приводит к следующим выводам.

1. Изменение состава сплавов не сказывается на длине волны, форме и ширине Мп  $K\beta_5$ -полос. Уменьшение интенсивности полос с ростом содержания никеля в сплавах является естественным.

2. Под влиянием роста температуры сплава Мп  $K\beta_5$  смещается в область меньших энергий; это смещение составляет в среднем 1,2—1,8 эв для разных сплавов. Ширина и интенсивность полос при этом уменьшаются.

3. Переход сплава в парамагнитное состояние под влиянием изменения состава сопровождается уменьшением энергии Мп  $K\beta_5$ -фотона от 1,20 до 1,6 эв для различных сплавов. Ширина и интенсивность полос при этом несколько уменьшаются.

4. Магнитное превращение сплавов, происходящее под влиянием температуры, наиболее существенно сказывается на характеристиках Мп  $K\beta_5$ . Переход сплавов в парамагнитное состояние приводит к уменьшению энергии  $K\beta_5$ -фотона на 1,5—2,0 эв для разных сплавов. Наблюдается весьма существенное изменение интенсивности, формы и ширины Мп  $K\beta_5$ -полос. Аналогичное изменение Мп  $K\beta_5$ -полосы в сплавах Гейслера обнаружено Э. Е. Вайнштейном и Б. И. Котляром<sup>(9)</sup>.

Луганский государственный педагогический институт  
им. Т. Шевченко

Поступило  
21 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Казанцев, Диссертация, Харьковск. гос. унив., 1952. <sup>2</sup> В. А. Казанцев, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, № 1 (1956). <sup>3</sup> В. А. Казанцев, Сборн. тр. Куйбышевск. инд. инст., вып. 6, кн. 11 (1956). <sup>4</sup> В. А. Казанцев, ДАН, 114, № 1 (1957). <sup>5</sup> Э. Е. Вайнштейн, Ю. Н. Васильев, ДАН, 114, № 1 (1957). <sup>6</sup> М. А. Блохин, ЖЭТФ, 9, 1515 (1939). <sup>7</sup> Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов, Изд. АН СССР, 1950. <sup>8</sup> Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Стары М. Н. Бриль, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, № 7 (1956). <sup>9</sup> Э. Е. Вайнштейн, Б. И. Котляр, ДАН, 110, № 1 (1956). <sup>10</sup> В. А. Казанцев, ДАН, 101, № 1 (1955).

А. К. ШЕВЕЛЕВ

## О ПРИРОДЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА БОРА В АЛЬФА-ЖЕЛЕЗЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 VI 1958)

В современной литературе диаграмма состояния железо — бор в редакции Хансена <sup>(1)</sup> представлена по фазовому составу как твердый раствор бора в железе плюс FeB до 8,83% В, Fe<sub>2</sub>B плюс FeB от 8,83 до 16,23% В. Максимальная растворимость в δ-железе при 1381° равна 0,15%; в γ-железе при 1174° максимум 0,15% и при 915° около 0,1%. Растворимость бора в α-железе понижается с 0,15% при 915° до 0,06% при комнатной температуре.

Бористые сплавы вызывают все более широкий практический и научный интерес. При легировании бором в железо-углеродистых сплавах создается ложная картина фазовых и других изменений, вызываемых добавкой бора. В связи с этим ряд авторов указывает, что причину специфического влияния бора в железных сплавах следует искать в природе твердого раствора. Если в отношении фазового состава железо-бористого сплава установлены определенные представления, то в отношении природы твердого раствора имеются различные точки зрения.

Близкое совпадение атомных объемов углерода и бора позволяло думать, что расположение бора как в α- так и в γ-железе должно повторять расположение атомов углерода в этих растворах и образовывать твердые растворы внедрения.

В 1930 г. Вефер и Мюллер <sup>(2)</sup> на основании рентгенографических данных выдвинули положение, что бор образует с α- и, вероятно, также с γ-железом твердый раствор типа замещения, а не внедрения. Исследования Вефера и Мюллера производились по рентгенограммам порошков, эталонированных линиями меди. При этом найдено, что постоянная решетки α-железа уменьшается. Уменьшение постоянной решетки истолковывается как доказательство растворимости бора в α-железе по типу замещения, так как образование твердого раствора внедрения привело бы к увеличению постоянной решетки.

Спретнак и Спейзер <sup>(3)</sup> на основе размерного фактора (отношение атомных радиусов бора и железа равно около 0,75) пришли к заключению, что бор образует твердый раствор замещения в α-железе и твердый раствор внедрения в γ-железе.

Базби и Уэлс <sup>(4)</sup> по данным диффузии определили энергию активации для бора в α-железе равной 62 ккал/моль, а в γ-железе  $21 \pm 7$  ккал/моль. Сравнивая с данными диффузии углерода и азота, Базби и Уэлс полагают, что бор образует в γ-железе твердый раствор внедрения, а в α-железе — твердый раствор замещения. Энергия активации при твердом растворе замещения больше, чем при образовании твердого раствора внедрения.

Считают, что убедительное доказательство типа твердого раствора дает измерение внутреннего трения. Это измерение основано на определении затухания частоты свободных колебаний в зависимости от температуры; техника измерения внутреннего трения описана Зинером <sup>(5)</sup>.

Снук <sup>(6)</sup> показал, что присутствие твердого раствора внедрения (азота углерода) будет давать пик на кривой внутреннего трения (логарифмиче-

ский декремент затухания — температура). Коэффициент диффузии подсчитывается из частоты колебаний для температуры, при которой наблюдается пик. В соответствии с этим Хасигути и Камошита <sup>(7)</sup> обнаружили в бористой стали три пика: для азота, углерода и бора. Энергия активации для бора оказалась 17,9 ккал/моль, т. е. можно было говорить, что бор в  $\alpha$ -железе

образует твердый раствор внедрения.

Таблица 1

| Состав сплава<br>в вес. % |       | Наблюдаемый<br>пик $t$ , °C | Энергия<br>активации $Q$ ,<br>ккал/моль |
|---------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| С                         | В     |                             |                                         |
| 0,4                       | 0,004 | 128                         | 17,9 <sup>(7)</sup>                     |
| 0,02                      | 0,004 | 30 и 540                    | — <sup>(9)</sup>                        |
| 0,02                      | 0,008 |                             |                                         |
| 0,002                     | 0,05  | 65 и 80                     | 15 <sup>(8)</sup>                       |

Томас и Лик <sup>(8)</sup>, Приданцев, Мещеринова и Пигузов <sup>(9)</sup>, также на основании внутреннего трения, полагают, что бор образует в  $\alpha$ -железе твердый раствор внедрения.

В табл. 1 приведены сравнительные данные из этих работ. Из приведенных данных трудно сделать какие-либо выводы о наблюдаемых закономерностях. Эксперимент, основанный на определении внутреннего трения,

непосредственно не дает структурного представления о природе твердого раствора внедрения. Утверждение, что бор в железе образует твердый раствор внедрения, основывается исключительно на аналогии образования твердого раствора внедрения углерода или азота в железе в предположении, что атомы углерода или азота располагаются в промежутках, пустотах основной решетки растворителя.

Таблица 2

Но, как указывает Н. В. Белов <sup>(10)</sup>, и углерод в  $\gamma$ -железе образует твердый раствор замещения, а не внедрения, поскольку атомы углерода не могут разместиться в пустотах плотнейшей упаковки из атомов железа, а в еще более ранней работе Хэггом <sup>(11)</sup> была подчеркнута невозможность «нормальных структур внедрения» для сплавов железа с бором и углеродом с кремнием как элементами, атомный радиус которых выше предельного.

| Сплав                | Состав сплавов, вес. % |      |      |     |
|----------------------|------------------------|------|------|-----|
|                      | С                      | В    | Si   | Mn  |
| $A_0$ (армко-железо) | 0,04                   | 0    | 0,01 | 0,0 |
| $A_{08}$             | 0,03                   | 0,08 | сл.  | 0,0 |
| $A_{13}$             | 0,03                   | 0,13 | сл.  | 0,0 |

Атомы бора, радиус которых 0,95 Å, не могут разместиться даже в более крупных октаэдрических пустотах  $\alpha$ -железа, имеющего объемноцентрированную кубическую структуру, без значительной раздвижки шаров упаковки, так как  $r_B/r_{Fe} \approx 0,75$  ( $r_{Fe} = 1,26$  Å), что намного больше 0,414 — того значения, при котором возможно такое заселение без увеличения размеров ячейки. При размещении бора в октаэдрических положениях  $[1/2, 1/2, 0]$  решетка железа должна тетрагонально деформироваться вдоль одного из трех направлений  $[100]$  и параметр должен увеличиться приблизительно на 0,4 Å, что экспериментально не наблюдается. Геометрические соображения и экспериментальные факты противоречат возможности образования твердого раствора внедрения в  $\alpha$ -железе.

При образовании твердого раствора замещения растворение элементов с меньшим атомным радиусом и меньшим атомным весом уменьшает период решетки и плотность сплава. При образовании твердого раствора внедрения элементарная ячейка и плотность сплава увеличиваются за счет внедрения атомов. Поэтому прецизионные определения периода кристаллической решетки и плотности сплава, нам кажется, позволят получить более точное представление о природе твердого раствора бора в  $\alpha$ -железе.

В нашей работе для определения периода кристаллической решетки плотности сплава взяты сплавы железа с бором, выплавленные в высокочастотной печи на базе армко-железа и ферробора. Химический состав сплавов отвечает однофазной области твердого раствора (см. табл. 2). Образцы сплавов размером  $10 \times 10 \times 10$  мм использовались в отожженном и зака-

нном состоянии. Для снятия напряжений и гомогенизации сплавов разцы отжигались 4 часа при 880°. Для фиксирования наибольшей растворимости бора образцы закаливались в холодной воде с 880°.

Постоянная кристаллической решетки  $\alpha$ -железа в зависимости от содержания бора определялась по рентгенограммам, снятым на хромовом излучении  $\lambda_{K\alpha_1}$  2,2850 Å,  $\lambda_{K\alpha_2}$  2,2889 Å по методу обратной съемки при одной той же температуре 20°. Рентгенограммы снимались с эталоном серебра  $\lambda = 4,0778$  Å,  $\vartheta_{(222)} = 76^\circ 03' 45''$ . Относительное изменение постоянной решетки при этом методе обеспечивает особенно надежные результаты. Расстояние 2l между симметрическими линиями на рентгенограмме измерялось с помощью компаратора ИЗА-2 с точностью  $\pm 0,01$  мм.  $A = 84,10 \pm 0,01$  мм—расстояние между образцом и пленкой—определялось по интерференционным линиям серебра (222). Точность постоянной решетки, зависящая от ошибки измерения l и A, как показывает расчет, составляет  $10^{-5}$  от измеряемой величины.

Таблица 3

| Сплав      | $2l_{Fe}$ средн.<br>из 3 изм.                  | $\vartheta_{(211)}$   | $\sin \vartheta_{(211)}$ | Постоян.<br>решетки $a$ , Å                | Средн. знач.<br>$a$ , Å ( $\alpha_1$ - и<br>$\alpha_2$ -излучен.) |
|------------|------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| отожженный | 75,690 ( $\alpha_1$ )<br>72,353 ( $\alpha_2$ ) | 77°53'6"<br>78°21'27" | 0,97774<br>0,97943       | 2,8622 <sub>1</sub><br>2,8621 <sub>8</sub> | 2,8622                                                            |
| отожженный | 75,590 ( $\alpha_1$ )<br>72,267 ( $\alpha_2$ ) | 77°54'<br>78°22'30"   | 0,97781<br>0,9795        | 2,8620<br>2,8619 <sub>7</sub>              | 2,8620                                                            |
| отожженный | 75,589 ( $\alpha_1$ )<br>72,267 ( $\alpha_2$ ) | 77°54'<br>78°22'30"   | 0,9778<br>0,9795         | 2,8620 <sub>4</sub><br>2,8619 <sub>7</sub> | 2,8620                                                            |
| закаленный | 75,774 ( $\alpha_1$ )<br>72,444 ( $\alpha_2$ ) | 77°52'30"<br>78°21'   | 0,9777<br>0,9794         | 2,8623 <sub>3</sub><br>2,8622 <sub>6</sub> | 2,8623                                                            |
| закаленный | 75,472 ( $\alpha_1$ )<br>72,208 ( $\alpha_2$ ) | 77°55'<br>78°23'      | 0,97785<br>0,97953       | 2,8619<br>2,8618 <sub>8</sub>              | 2,8619                                                            |
| закаленный | 75,354 ( $\alpha_1$ )<br>72,032 ( $\alpha_2$ ) | 77°56'<br>78°24'30"   | 0,9779<br>0,97963        | 2,8617<br>2,8616                           | 2,86165                                                           |

Данные измерений и вычислений постоянной решетки  $\alpha$ -железа в зависимости от содержания бора приведены в табл. 3.

Результаты рентгеновского исследования показывают, что при растворении бора в  $\alpha$ -железе постоянная решетки уменьшается, что может наблюдаться только при образовании твердого раствора замещения. Уменьшение

Таблица 4

| Сплав    | Плотность железа<br>из рентгеновских<br>данных с учетом<br>примесей | Плотность<br>тверд. раство-<br>ра внедрения | Плотность<br>тверд. раство-<br>ра замеще-<br>ния | Плотность,<br>определен.<br>эксперимен-<br>тально |
|----------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $A_0$    | 7,853                                                               | —                                           | —                                                | 7,849                                             |
| $A_{08}$ | —                                                                   | 7,881                                       | 7,835                                            | 7,810                                             |
| $A_{13}$ | —                                                                   | 7,886                                       | 7,822                                            | 7,800                                             |

Постоянной решетки у закаленных образцов составляет 0,005 Å на 1 вес.% и 0,001 Å на 1 ат.% В. В отожженных образцах уменьшение постоянной решетки не зависит от содержания бора в сплаве, следовательно, и растворимость бора в этих образцах была одинакова и меньше, чем содержание бора в сплаве. Избыток бора образует незначительное количество второй фазы  $Fe_2B$ , которая выделяется главным образом по границам зерен. Растворимость бора в отожженных образцах была не более 0,04% (вместо 0,5% по диаграмме состояния).

Исходя из рентгеновских данных, рассчитана плотность сплава для случая образования твердого раствора внедрения и твердого раствора замещения. Рассчитанные и экспериментальные значения плотности сплава (см. табл. 4) показали, что плотность сплава железа с бором соответствует плотности твердого раствора замещения.

Если рассеивающая способность атомов из компонентов сильно отличается от рассеивающей способности атомов второго компонента, образование твердого раствора замещения приводит к уменьшению интенсивностей линий на рентгенограмме с увеличением угла  $\theta$ . Мы проверили это положение для сплава железа с бором. Атомное рассеяние, вычисленное по формуле для твердого раствора замещения:

$$100f = f_{\text{Fe}}(100 - C) + Cf_{\text{B}},$$

где  $f$  — атомный фактор твердого раствора,  $f_{\text{Fe}}$  и  $f_{\text{B}}$  — атомные факторы железа и бора;  $C$  — концентрация бора. Получено хорошее совпадение для атомного рассеяния, найденного из интенсивностей рентгенограмм.

Таблица 5

| Индексы<br>интерференций       | Сплав А <sub>0</sub> |       | Сплав А <sub>18</sub> |       |
|--------------------------------|----------------------|-------|-----------------------|-------|
|                                | (110)                | (211) | (110)                 | (211) |
| $f$ по расчету<br>(в отн. ед.) | 1                    | 0,742 | 0,998                 | 0,735 |
| $f$ эксп. (в отн. ед.)         | 1                    | 0,738 | 0,969                 | 0,690 |

Зная все факторы интенсивности входящие в интегральную мощность отраженного излучения, кроме атомного  $f^2$ , мы определили  $f$  экспериментально. Сравнительные данные для атомного фактора, рассчитанного теоретически и найденного экспериментально, приведены в табл. 5. Результаты этого сравнения также подтверждают, что бор образует в  $\alpha$ -железе твердый раствор замещения.

Таким образом, геометрические расчеты, наблюдаемое уменьшение периода кристаллической решетки и плотности сплава, изменение интенсивности интерференционных линий на рентгенограммах указывают, что бор растворяясь в  $\alpha$ -железе, образует твердый раствор замещения.

Горьковский исследовательский физико-технический институт

Поступило  
10 VI 1958

Горьковского государственного университета  
им. Н. И. Лобачевского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1, 1941, стр. 267.
- <sup>2</sup> F. Wever, A. Mäller, Mitt. Kais. With. Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, 2, 152 (1930).
- <sup>3</sup> L. W. Spretinak, W. Speiser, Trans. Am. Soc. Met., 46, 1089 (1954).
- <sup>4</sup> Р. Е. Бусб, М. Е. Варга, С. Уэллс, Trans. AIME, 197, 1463 (1953).
- <sup>5</sup> Сборн. Упругость и упругость металлов, ИЛ, 1954.
- <sup>6</sup> J. L. Сноек, Physica, 8, 711 (1941).
- <sup>7</sup> R. Hasiguti, O. Kamoshita, J. Phys. Soc., Japan, 9, № 4, 646 (1954).
- <sup>8</sup> W. Thomas, G. M. Leak, Nature, 176, 29 (1955).
- <sup>9</sup> М. В. Приданцев, О. Н. Мещерякова, Ю. В. Пигузов, ДАН, 111, № 1 (1956).
- <sup>10</sup> Н. В. Белов, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, в. 6 (1951).
- <sup>11</sup> О. Гассель, Кристаллохимия, Л., 1936, стр. 140.

А. В. АБЛОВ и Н. М. САМУСЬ

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИЕ ТИОМОЧЕВИНУ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 VI 1958)

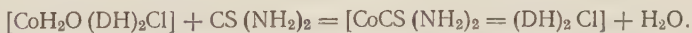
Тиомочевина (thio) дает продукты присоединения с солями многочисленных металлов<sup>(1-3)</sup>.

В химии двухвалентной платины широко известна реакция Н. С. Курнакова с этим реактивом, которая позволяет однозначно решить вопрос, имеет ли соединение состава  $(PtA_2X_2)$  цис- или транс-строение<sup>(4)</sup>.

Известны только некоторые, сравнительно непрочные соединения солей двухвалентного кобальта с тиомочевинной<sup>(5)</sup>. Соединения трехвалентного кобальта, содержащие во внутренней координационной сфере этот адденд, до сих пор не были описаны.

Продолжая исследования комплексных соединений трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом, нам удалось ввести тиомочевину во внутреннюю координационную сферу. Изучение реакций этих соединений показало, что в диоксимидах трехвалентного кобальта тиомочевина обладает повышенным трансвлиянием.

При взаимодействии хлоро-бис-диметилглиоксимоаквокобальта с водным или спиртовым раствором тиомочевины, взятых в соотношении 1 : 1, уже при комнатной температуре образуется с хорошим выходом желто-коричневое мелкокристаллическое вещество, представляющее собой хлоро-бис-диметилглиоксимотиокарбамидкобальт. Реакция протекает по следующему уравнению:



Это же вещество может быть получено по общему способу, описанному Л. А. Чугаевым<sup>(6)</sup>, а именно: окислением воздухом спиртового раствора хлористого кобальта (1 моль), диметилглиоксима (2 моля) и тиомочевины (1 моль). Реакция идет по суммарному уравнению:



При легком нагревании с водным или спиртовым раствором тиомочевины, хлоро-бис-диметилглиоксимотиокарбамидкобальт переходит в раствор, из которого выпадают кристаллы хлористого бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальта  $[Co(thio)_2(DH)_2Cl] \cdot 5H_2O$ .

Последнее соединение может быть получено при окислении воздухом спиртового раствора хлористого кобальта (1 моль), диметилглиоксима (2 моля) и тиомочевины (более 2 молей). Последним путем были получены и другие соли состава  $[Co(thio)_2(DH)_2]X$ , где  $X = BrNO_3$ . При внесении в воду эти соли легко теряют одну молекулу тиомочевины и переходят в труднорастворимое соединение состава  $[Co(thio)(DH)_2X]$ . Эта реакция обратима, и выпавшие соединения легко вновь растворяются в воде при добавлении тиомочевины. Используя это обстоятельство, можно реакцией двойного обмена получить соли комплексного катиона  $[Co(thio)_2(DH)_2]^+$ . Вместе с тем, при добавлении к раствору, содержащему катион  $[Co(thio)_2(DH)_2]^+$ , соли щелочного металла  $MeX$  выпадают в чистом состоянии соли-неэлектролиты состава  $[Co(thio)(DH)_2X]$ .

Обращает на себя внимание неодинаковая связь двух молекул тиомочевин в комплексе  $[\text{Co}(\text{thio})_2(\text{DH})_2]^+$ . Одна молекула тиомочевин отщепляется и вновь присоединяется исключительно легко, — она очень подвижна. Несомненно, что эта реакция протекает через образование акво-катиона  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{thio}(\text{DH})_2]^+$  по уравнению



Вторую молекулу тиомочевин в нейтральной среде не удастся удалить ни при действии большим избытком соли  $\text{MeX}$  (где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{J}, \text{CNS}$ ), ни при повышенной температуре.

Как было доказано одним из нас, на основании закономерности транс-влияния И. И. Черняева (7) в диоксимидах трехвалентного кобальта два остатка диметилглиоксима находятся в одной плоскости (8). Следовательно, в комплексном катионе  $[\text{Co}(\text{thio})_2(\text{DH})_2]^+$  две молекулы тиомочевин расположены в транс-положении друг к другу. Изложенные факты получают свое естественное объяснение, если приписать тиомочевине в диоксимидах кобальта при реакциях, протекающих в нейтральной среде, повышенное транс-влияние, большее, чем у кислотных остатков  $\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{J}$  и  $\text{CNS}$ .

### Экспериментальная часть

1. Хлоро-бис-диметилглиоксимотиокарбамидкобальт  $[\text{Co}(\text{thio})(\text{DH})_2\text{Cl}]^*$ . I. К 3,4 г хлоро-бис-диметилглиоксимоаквокобальта  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{DH})_2\text{Cl}]$  (9) и 0,76 г тиомочевин приливают ~100 мл воды. При перемешивании смеси уже при комнатной температуре, а лучше при легком нагревании, коричнево-зеленое хлороаквосоединение переходит в желтое мелкокристаллическое вещество, которое отфильтровывают и промывают водой, спиртом и эфиром. Выход 80% от теории. Полученное соединение очень трудно растворимо в воде, несколько лучше в спирте и эфире. Раствор азотнокислого серебра на холоду не вызывает выпадения хлористого серебра; при нагревании постепенно появляется муть. Под микроскопом кристаллы имеют вид желтых призм. Для анализа было взято воздушносухое вещество.

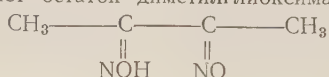
Найдено %: Co 14,52; 14,43; S 7,90  
 $[\text{Co}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$ . Вычислено %: Co 14,71; S 8,00

II. 11,7 г диметилглиоксима растворяют при нагревании в 150 мл спирта. К профильтрованному горячему раствору прибавляют 12,0 г хлористого кобальта, 3,8 г тиомочевин и пропускают сильный ток воздуха в течение 3 час. Выход 90% от теории.

Найдено %: Co 14,41; Cl 8,87; 8,44; 8,60; S 8,28; 8,43; N 21,23; 20,91  
 $[\text{Co}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}]$ . Вычислено %: Co 14,71; Cl 8,85; S 8,00; N 20,98

2. Хлористый бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальт  $[\text{Co}(\text{thio})_2(\text{DH})_2\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ . I. 4,0 г хлоро-бис-диметилглиоксимотиокарбамидкобальта (1 моль) и 2,3 г (3 моля) тиомочевин нагревают на водяной бане с 50 мл воды. При этом труднорастворимое хлоромотиокарбамидное соединение легко переходит в раствор темно-коричневого цвета, из которого при охлаждении выпадают вишнево-коричневые длинные четырехугольные призмы. Вещество отфильтровывают, промывают два-три раза водным, а затем спиртовым раствором тиомочевин. Из маточного раствора при испарении на воздухе выделяется новая порция вещества. В водном растворе тиомочевин  $[\text{Co}(\text{thio})_2(\text{DH})_2\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  легко растворяется. Кристаллизационная вода теряется очень легко, частично уже при хранении на воздухе, полностью — в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

\* DH означает остаток диметилглиоксима



II. Нагревая хлоро-бис-диметилглиоксимоаквокобальт с водным раствором тиомочевины, взятой в количестве 3—4 мол., можно превратить это вещество сперва в монотиокарбамидное соединение, далее переходящее в раствор, из которого постепенно выпадают хорошо образованные длинные призмы. Избыток тиомочевины не мешает реакции. Вещество можно перекристаллизовать из воды, к которой добавлено некоторое количество тиомочевины.

III. Наиболее удобно и с очень хорошим выходом (до 80% от теории) вещество может быть получено следующим путем: смешивают горячие растворы 12,0 г хлористого кобальта в 30 мл этилового спирта и 11,7 г диметилглиоксима в 150 мл спирта. К профильтрованной смеси прибавляют 8—9 г, т. е. немногим более 2 мол. тиомочевины и пропускают воздух в течение 1 час. При этом постепенно выпадают кристаллы дитиокарбамидного комплекса. Для получения более крупных кристаллов смесь нагревают на водяной бане и медленно охлаждают. Для анализа было взято свежеприготовленное вещество, высушенное между листами фильтровальной бумаги.

Найдено %: I. Co 10,29; S 11,40  
II. Co 10,40; S 11,25  
III. Co 10,44; 10,30; Cl 6,38; S 11,65; N 19,66; потеря над  $P_2O_5$  16,16  
 $[Co(CH_4N_2S)_2(C_4H_7N_2O_2)_2]Cl \cdot 5H_2O$ . Вычисл. %: Co 10,39; Cl 6,25; S 11,30; N 19,76;  $H_2O$  15,87

3. Бромистый бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальт  $[Co(thio)_2(DH)_2]Br \cdot 2H_2O$ . Вещество получается в виде темно-коричневых призм по методике III, описанной для предыдущего соединения с выходом 75% от теории. Вещество не теряет кристаллизационную воду над фосфорным ангидридом. Последняя может удалиться только при нагревании до  $105^\circ$ .

Найдено %: Co 10,47; 10,45; S 11,01; потеря в весе при  $105^\circ$  6,54  
 $[Co(CH_4N_2S)_2(C_4H_7N_2O_2)_2]Br \cdot 2H_2O$ . Вычислено %: Co 10,57; S 10,96;  $H_2O$  6,46

4. Азотнокислый бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальт  $[Co(thio)_2(DH)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ . Получение аналогичное предыдущему. Выход 70% от теории.

Найдено %: Co 10,71; 10,74; 10,81; S 14,51  
 $[Co(CH_4N_2S)(C_4H_7N_2O_2)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ . Вычислено %: Co 10,93; S 14,93

5. Йодистый бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальт  $[Co(thio)_2(DH)_2]J \cdot 2H_2O$ . Это соединение было получено реакцией ионного обмена в присутствии избытка тиомочевины.

3,0 г азотнокислого бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальта и 1,0 г тиомочевины растворяют при легком нагревании приблизительно в 75 мл воды. К еще теплomu раствору добавляют 1 г йодистого калия. Постепенно выделяются длинные призмы, которые отфильтровывают и промывают водой, затем спиртовым раствором тиомочевины.

Найдено %: Co 9,64; 9,82; S 5,50  
 $[Co(CH_4N_2S)(C_4H_7N_2O_2)_2]J \cdot H_2O$ . Вычислено %: Co 9,76; S 5,29

6. Бромобис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальт  $[Co(thio)_2(DH)_2]Br$ . 3,0 г азотнокислого бис-диметилглиоксимодитиокарбамидкобальта и 1—2 г бромистого калия обливают водой. Постепенно нитрат переходит в труднорастворимое темно-коричневое вещество, которое переносят на фильтр, промывают многократно водой, спиртом и эфиром. Вещество под микроскопом имеет вид темно-желтых удлинённых призм.

Найдено %: Co 13,14; Br 18,08; S 7,58  
 $Co(CH_4N_2S)(C_4H_7N_2O_2)_2Br$ . Вычислено %: Co 13,24; Br 17,96; S 7,20

Аналогично были получены и другие соединения типа  $[\text{Co}(\text{thio})(\text{DH})_2\text{X}]$ .

7. Нитро-бис-диметилглиоксимокарбамидкобальт  $[\text{Co}(\text{thio})(\text{DH})_2\text{NO}_2]$ . Кирпично-желтый мелкокристаллический осадок, труднорастворимый в воде и органических растворителях.

Найдено %: Co 14,29; 14,00; 14,08; S 8,13  
 $[\text{Co}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{N}_2\text{O}_2]$ . Вычислено %: Co 14,33. S 7,79

8. Йородано-бис-диметилглиоксимиокарбамидкобальт  $[\text{Co}(\text{thio})(\text{DH})_2\text{NCS}]$ . Трудно растворимо в воде, лучше в органических растворителях. Под микроскопом имеет вид светло-коричневых призм.

Найдено %: Co 13,60; 13,74; S 15,73  
 $[\text{Co}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{NCS}]$ . Вычислено %: Co 13,92; S 15,14

9. Йодо-бис-диметилглиоксимиокарбамидкобальт  $[\text{Co}(\text{thio})(\text{DH})_2\text{J}]$ . Представляет собой темно-коричневое мелкокристаллическое вещество. В воде практически нерастворимо. Действие на это вещество избытка йодистого калия даже при нагревании не вызывает никаких изменений.

Найдено %: Co 12,21; 11,98; J 25,93; 26,05; S 6,74  
 $[\text{Co}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{J}]$ . Вычислено %: Co 11,97; J 25,78; S 6,52.

Кишиневский государственный  
университет

Поступило  
23 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Rathke, Ber., 14, 1780 (1881). <sup>2</sup> И. А. Федоров, Изв. сектора платины Инст. общ. и неорг. хим. АН СССР, 26, 34 (1951). <sup>3</sup> В. А. Головня, И. В. Прокофьева, там же, 27, 62 (1952). <sup>4</sup> Н. С. Курнаков, ЖРХО, 25, 565 (1893). <sup>5</sup> A. Rosenheim, V. Meyer, Zs. anorg. Chem., 49, 13 (1906). <sup>6</sup> Л. А. Чугаев, Ber., 40, 3498 (1907); Избр. тр., 1, Изд. АН СССР, 1954, стр. 85. <sup>7</sup> И. И. Черняев, Изв. Инст. изуч. платины, 4, 243 (1926); 5, 118 (1927). <sup>8</sup> А. В. Аблоу, ДАН, 97, 10 (1954). <sup>9</sup> L. Cambi, C. Coriselli, Gazz. Chim. Ital., 66, 81 (1936).

А. А. БАБУШКИН, Л. А. ГРИБОВ и А. Д. ГЕЛЬМАН

**О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ЦЕНТРАЛЬНЫМ АТОМОМ  
И НЕКОТОРЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ  
В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 7 VII 1958)

Вопрос о связи между металлом и ненасыщенной молекулой в комплексных соединениях платины представляет значительный интерес в связи с общим исследованием природы химической связи. Многочисленные работы, посвященные этой теме, были реферированы в обзорах Келлера и Чатта<sup>(1)</sup>. А. Д. Гельман<sup>(2)</sup> было высказано предположение, согласно которому комплекс платины при образовании комплексного соединения с ненасыщенной молекулой проявляет себя одновременно и донором, и акцептором электронов. Вследствие этого возникает двойная ковалентная связь между центральным атомом и олефином. Я. К. Сыркин<sup>(3)</sup> полагал, что ненасыщенные углеводороды  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  и др. в значительной мере ковалентно связаны с платиной. Чатт и Данкансон<sup>(4)</sup> предлагают свою схему образования связи между молекулой олефина и платиной в комплексном соединении, которую можно охарактеризовать как  $\pi$ -электронное взаимодействие. Обоснование своей схемы авторы находят в спектрах инфракрасного поглощения ряда комплексных соединений платины с олефинами. Однако интерпретация наблюдаемых спектров, данная Чаттом и Данкансоном, нам кажется мало убедительной.

Чатт и Данкансон наблюдали весьма слабые полосы поглощения в области спектра выше  $3000\text{ см}^{-1}$ . В индивидуальных олефиновых углеводородах эти полосы обусловлены валентными колебаниями  $C-H$  в группах  $=CH_2$  и проявляются всегда интенсивно. Одной из характеристических частот молекулы олефина является частота валентного колебания двойной связи  $C=C$  с волновым числом  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ . В комплексных соединениях платины с олефинами эта частота не наблюдается. В инфракрасных спектрах комплексов платины с пропиленом и димерных комплексов платины с этиленом и пропиленом упомянутые авторы наблюдали полосы поглощения, максимумам которых соответствуют волновые числа  $1504\text{—}1506\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы поглощения Чатт и Данкансон приписывают частоте валентных колебаний двойной связи  $C=C$ , смещенной от значения частоты в соответствующей изолированной молекуле адденда. Это предполагаемое смещение частоты (на  $\sim 130\text{ см}^{-1}$ ) упомянутые авторы объясняют образованием связи между олефином и платиной. На основании изложенной интерпретации двух спектральных характеристик Чатт и Данкансон приходят к заключению, что двойная связь олефина сохраняется при образовании комплекса. Этот вывод без попытки анализа принимается также в работе Жонассена и Филда<sup>(5)</sup>. Нам представляется, однако, что для этого нет достаточных оснований.

Авторы настоящего сообщения ставили своей задачей проведение критического анализа инфракрасных спектров комплексных соединений платины с этиленом, пропиленом и окисью углерода. Были воспроизведены инфракрасные спектры первых двух соединений и исследованы спектры цис-

и транс-формы  $K[PtCONH_3Cl_2]$ . Проведен расчет скелетных колебаний системы  $(CH_2)_2Pt$  и исследовано вековое уравнение транс-формы  $[PtCONH_3Cl_2]$ .

Количество и значения частот инфракрасных полос поглощения платины с этиленом и пропиленом оказались в основном в соответствии с работами (4-6).

Рассмотрим общие спектральные характеристики комплексных соединений платины с олефинами.

1. В противоположность Чатту и Данкансону (4), наличие частот в области выше  $3000\text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре упомянутых комплексов принимается необходимым, но еще не достаточным признаком сохранения двойной связи  $C = C$  в олефиновой части комплекса. Полосы поглощения в этой области спектра имеются у таких молекул, как окись этилена, этиленсульфид, этиленимин, циклопропан. Как показано в теоретических и расчетных работах (7), это обусловлено близким сходством электронной конфигурации в группе  $CH_2$  молекул этилена, окиси этилена, циклопропана. Это сходство позволяет высказать предположение, что олефин образует с платиной соединение по типу треугольной циклической структуры.

2. Аналогично предыдущему частоты этиленового и пропиленового комплексов с платиной, наблюдаемые в области  $1490-1510\text{ см}^{-1}$ , правильно относить к деформационному колебанию  $CH_2$  (как это установлено строгим расчетом для циклопропана и дейтероциклопропана (7a), а также интерпретацией колебательного спектра окиси этилена), а не частоте валентных колебаний двойной связи  $C = C$ .

3. Частота неплоских деформационных колебаний группы  $CH$  является характеристической (8) для олефинов. В молекуле этилена она равна  $949\text{ см}^{-1}$  и очень интенсивна в инфракрасном спектре. Отсутствие этой частоты в спектре  $K[PtC_2H_4Cl_3] \cdot H_2O$  и наличие четырех дополнительных интенсивных частот колебаний в области от  $1300$  до  $700\text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектрами исходных аддендов свидетельствует о значительной перестройке молекулы этилена. Последняя может быть связана только с преобразованием двойной связи  $C = C$  в одинарную.

4. Изложенные соображения находятся в соответствии с данными по структуре  $K[PtC_2H_4Cl_3] \cdot H_2O$ , полученными Г. Б. Бокием и Г. А. Кукиным (9), согласно которым молекула этилена расположена перпендикулярно плоскости  $PtCl_3$  и почти симметрично относительно нее. Расстояние между атомами углерода оказалось равным  $1,50\text{ \AA}$ , т. е. имеет значение, характерное для одинарной связи между этими атомами. Использование структурных параметров этого соединения позволило произвести расчет колебательных частот и силовых постоянных треугольной трехмассовой модели  $(CH_2)_2Pt$  комплекса. Ради простоты не учитывалось влияние колебаний атомов хлора, так как известно, что взаимодействие, передаваемое через тяжелый атом, обычно мало. Группа  $CH_2$  принималась за один атом. Предполагалось также, что в рассматриваемом случае верна модель центральных сил. Вычисления показали, что к колебанию «кольца» относятся частоты  $1188$ ;  $500$  и  $632\text{ см}^{-1}$ , а силовая постоянная между углеродными атомами  $a_{C-C} = 4,7 \cdot 10^5\text{ дин/см}$ , между атомом платины и атомом углерода  $a_{Pt-C} = 3,2 \cdot 10^5\text{ дин/см}$ .

5. Проведенный анализ инфракрасного спектра комплексного соединения  $K[PtC_2H_4Cl_3] \cdot H_2O$  показывает, что двойная связь  $C = C$  в этилене при вхождении во внутреннюю сферу атома платины превращается в одинарную, причем сила связи между платиной и атомами углерода по порядку величины равна прочности обычной ковалентной связи.

6. Изложенные в пунктах 1-3 положения равным образом относятся к комплексному соединению  $K[PtC_3H_6Cl_3] \cdot H_2O$ . На этом основании авторы считают, что его строение и характер образования связи пропилена с центральным атомом аналогичны строению и природе связи этилена с платиной в их комплексном соединении.

7. Исследованы инфракрасные спектры комплексных соединений цис- и транс-форм  $K[PtCoNH_3Cl_2] \cdot H_2O$ . Для транс-соединения было составлен

ековое уравнение, исследование которого показало, что в матрице силовых коэффициентов группу атомов  $O-C-Pt$  можно рассматривать как изолированную трехатомную молекулу. Наблюдаемый спектр может быть объяснен принятием предположения о линейном присоединении молекулы окси этилена к платине. Силовая постоянная связи  $Pt-C$  оказалась равной  $38 \cdot 10^5$  дин/см, а силовая постоянная деформационного колебания, связанного с изменением угла  $O-C-Pt$ , равна  $0,5 \cdot 10^5$  дин/см.

Вычисленные силовые постоянные как для комплексного соединения платины с этиленом, так и для соединения платины с окисью углерода находятся в соответствии с литературными данными <sup>(10)</sup>.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. N. Keller, Chem. Rev., **28**, № 2, 229 (1941); J. Chatt, Ann. Rep. progr. Chem. 1946, **43**, 120 (1947). <sup>2</sup> А. Д. Гельман, ДАН, **24**, 549 (1939); А. Д. Гельман, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 69. <sup>3</sup> J. Chatt, L. Duncan, J. Chem. Soc., **1953**, 2639. <sup>4</sup> H. Jonassen, J. Field, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1275 (1957). <sup>5</sup> D. B. Powell, J. Chem. Soc., **1956**, 4495. <sup>6</sup> Л. М. Свердлов, Е. П. Райнов, Матер. 10-го Всесоюз. совещ. по спектроскопии, **1**, 1957, стр. 282; A. D. Valsch, Trans. Farad. Soc., **45**, № 314, 179 (1949); C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag., **40**, 1 (1949). <sup>7</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, М., 1947, стр. 53. <sup>8</sup> Г. Б. Боккий, Г. А. Кукина, Кристаллография, **2**, 400 (1957). <sup>9</sup> J. P. Athieu, J. Chim. Phys., **36**, 308 (1939); B. L. Crawford, P. C. Cross, J. Chem. Phys., **6**, 525 (1938); D. Sweeney, J. Nakagawa, S. Mizushima, J. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., **78**, 889 (1956).

А. П. БАЛЛОД, С. И. МОЛЧАНОВА, академик А. В. ТОПЧИЕВ,  
Т. В. ФЕДОРОВА и В. Я. ШТЕРН

### ТРИ ВИДА КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАНА И ПРОПАНА С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Кинетика парофазного нитрования метана и пропана двуокисью азота изучалась в вакуумной установке, снабженной самопишущим фотоколориметром для регистрации расхода двуокиси азота и мембранным манометром с фотозаписью на вращающийся барабан для регистрации прироста давления. Реакционный цилиндрический сосуд с впадинами по торцам плоскостопараллельными оптическими пластинками был из кварца ( $d = 45$  мм,

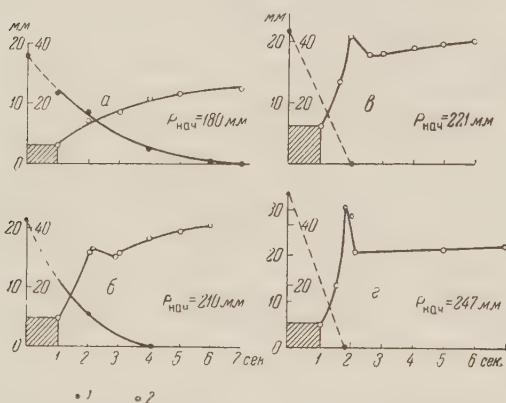


Рис. 1. Три вида кинетических кривых. Смесь  $4\text{CH}_4 + \text{NO}_2$ ,  $475^\circ$ . а — медленная реакция, б, в — реакция с пиком, г — реакция с воспламенением. Штриховка и пунктирные линии показывают область влияния инерции регистрирующих приборов. 1 —  $P_{\text{NO}_2}$ , 2 —  $\Delta P$

В зависимости от состава смеси, начального давления и температуры мы наблюдали три вида протекания реакции:

а) Медленная реакция (рис. 1а, 2а). Характеризуется непрерывным ростом общего давления вплоть до насыщения. Одновременно наблюдается соответствующее, также непрерывное, расходование  $\text{NO}_2$ . Особенностью кинетики является постоянство скорости расхода  $\text{NO}_2$  до момента ее израсходования на 30—50% (рис. 2а). В случае пропана при низких температурах ( $250$ — $300^\circ$ ), небольших начальных давлениях и при составах смеси  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{NO}_2$  1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 кривая прироста давления имеет S-образный вид (рис. 2а) и тогда в начальные моменты реакции (иногда до 30—40 сек.) общее давление остается практически постоянным, несмотря на наблюдающийся за этот период быстрый расход  $\text{NO}_2$ . Это может быть объяснено протеканием реакции на начальных стадиях без изменения объема. Для случая взаимодействия метана с  $\text{NO}_2$  такого постоянства общего давления в начальные моменты реакции не наблюдалось.

б) Реакция с пиком (рис. 1б, 1в, 2в). С повышением начального давления или температуры при постоянном составе смеси «медленная реакция» переходит в «реакцию с пиком». После промежутка времени, колеблющегося в зависимости от начальных условий от 1,5 до 7 сек., в течение

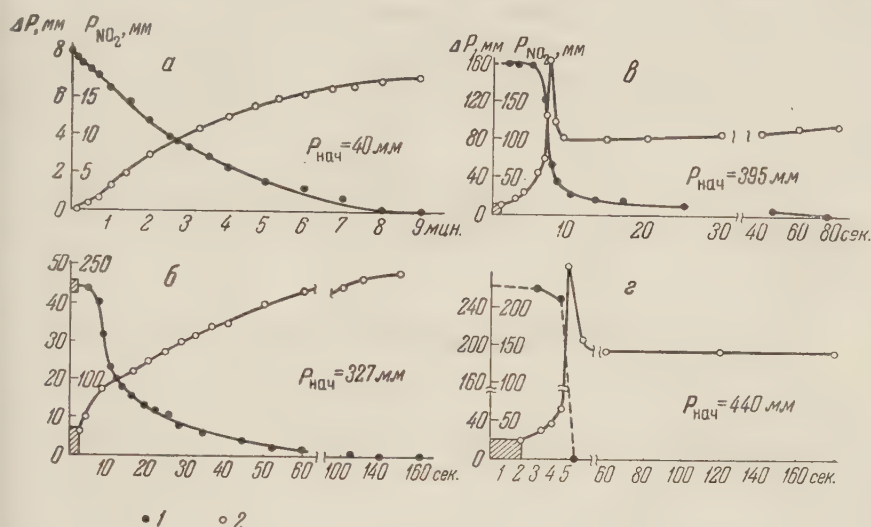


Рис. 2. Три вида кинетических кривых. Смесь  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$ ,  $300^\circ$ . а — медленная реакция, б — реакция на границе медленной реакции и реакции с пиком, в — реакция с пиком, г — реакция с воспламенением. Обозначения те же, что на рис. 1

которого наблюдается саморазгоняющаяся реакция, происходит быстрый скачок давления, во время которого, в зависимости от высоты пика, происходит практически полное или значительное израсходование  $\text{NO}_2$ . Скачок

Таблица 1

состав основных углеродсодержащих продуктов к моменту израсходования  $\text{NO}_2$  для трех видов кинетики (в мм рт. ст. израсходованного  $\text{C}_3\text{H}_8$ )

| Условия                                                                                 | $\frac{\text{RCHO} + \text{CO}_2 + \text{CO}}{\text{RNO}_2}$ | $\frac{\text{CH}_4 + \text{C}_n\text{H}_{2n}}{\text{RNO}_2}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Медленная реакция                                                                       |                                                              |                                                              |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$ , $300^\circ$ , $P_{\text{нач}} 327 \text{ мм}^*$  | $\frac{1,4+6,4+6,4}{13,7} = 1,0$                             | $\frac{2,7+0}{13,7} = 0,20$                                  |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{NO}_2$ , $300^\circ$ , $P_{\text{нач}} 320 \text{ мм}^*$ | $\frac{0,9+4,7+8,9}{23,8} = 0,61$                            | $\frac{0,9+0,9}{23,8} = 0,10$                                |
| Реакция с пиком                                                                         |                                                              |                                                              |
| $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$ , $350^\circ$ , $P_{\text{нач}} 318 \text{ мм}^*$ | $\frac{2,7+2,0+3,8}{11,9} = 0,71$                            | $\frac{1,3+2,0}{11,9} = 0,27$                                |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$ , $300^\circ$ , $P_{\text{нач}} 396 \text{ мм}^*$  | $\frac{3,7+5,5+8,9}{11,0} = 1,6$                             | $\frac{1,1+2,2}{11,0} = 0,30$                                |
| Реакция с воспламенением                                                                |                                                              |                                                              |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{NO}_2$ , $350^\circ$ , $P_{\text{нач}} 171 \text{ мм}^*$ | $\frac{0,5+2,3+12,4}{0,1} = 150$                             | $\frac{9,6+12,6}{0,1} = 220$                                 |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$ , $300^\circ$ , $P_{\text{нач}} 440 \text{ мм}^*$  | $\frac{7,5+5,2+15,3}{0,9} = 30$                              | $\frac{9,1+28,0}{0,9} = 40$                                  |

\* Начальное давление смеси.

давления не связан с возникновением видимого пламени. За скачком давления следует резкий спад его, иногда (в случае пропана) до начального давления, после которого наблюдается дальнейшее медленное нарастание давления до насыщения. На рис. 26 показаны кинетические кривые реакции на границе «медленной реакции» и «реакции с пиком».

в) Реакция с воспламенением (рис. 1 г, 2 г). При еще большем увеличении начальных температуры и давления саморазгоняющаяся реакция переходит в отчетливый взрывной процесс. В этом случае

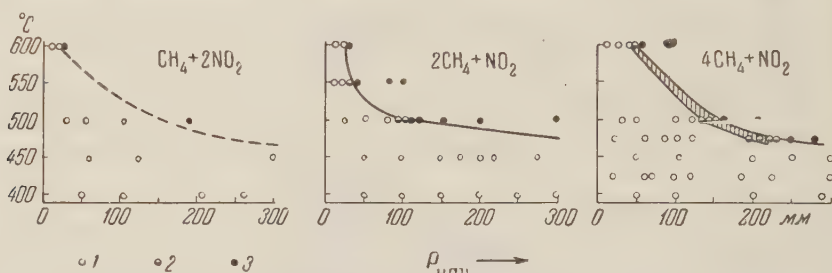


Рис. 3. Области трех видов кинетики нитрования метана. 1 — медленная реакция, 2 — реакция с пиком, 3 — реакция с воспламенением

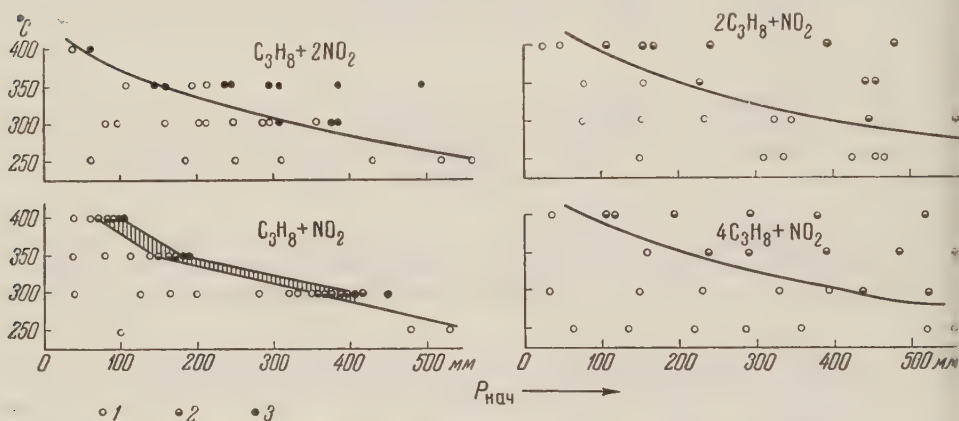


Рис. 4. Области трех видов кинетики нитрования пропана. Обозначения те же, что на рис. 3

вся реакция практически заканчивается в пламени, во время прохождения которого расходуется весь  $\text{NO}_2$ . Интенсивность свечения при этом виде реакции увеличивается при постоянной температуре с начальным давлением, а окраска переходит от розовато-голубой к бело-желтой. При низких начальных давлениях наблюдалось распространение фронта свечения от центра реактора, куда вводилась реагирующая смесь, к торцам реактора. Скорость распространения в этом случае составляет 15—20 см/сек. Слабое свечение вблизи границы области визуально удается заметить только в темной комнате, оно похоже на холодные пламена медленного окисления углеводородов. Нам не удалось визуально наблюдать люминесценции, т. е. нераспространяющегося свечения, о котором упоминает Иоффе (1).

Отношение прироста давления в момент израсходования  $\text{NO}_2$  к начальному давлению  $\text{NO}_2$  в смеси  $\Delta P_1/P_{\text{нач. NO}_2}$  для реакции между  $\text{CH}_4$  и  $\text{NO}_2$  в пределах данной смеси не зависит от вида кинетики реакции, начального давления и температуры и незначительно меняется с составом смеси. Для составов 2 : 1, 4 : 1 и 6 : 1 это отношение равно 0,41, 0,43 и 0,36.

Отношение  $\Delta P_1/P_{\text{нач. NO}_2}$  для реакции между  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{NO}_2$  определяется видом кинетики реакции и составом смеси. Это отношение минимально для реакции с интенсивным пиком (0,14 для 2 : 1, 400°; 0,12 для 2 : 1, 350°; 0,04 для 4 : 1, 400°), максимально для реакции с воспламенением (0,75 —

87 для 1 : 1 и 1 : 2) и имеет промежуточное значение для медленной реакции (0,22—0,30 для 2 : 1 и 4 : 1 и температур от 250 до 400° и 0,38 — 0,46 для 1 : 1 и 1 : 2 и температур от 250 до 400°).

Как видно из данных табл. 1, составы продуктов медленной реакции и реакции с пиком близки между собой, но значительно отличаются от составов продуктов реакции с воспламенением.

На рис. 3 и 4 приведены границы областей с различными видами кинетики. Граница области реакции с пиком для  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  суживается с ростом температуры и с обогащением смеси  $\text{NO}_2$ . Так, например, для состава  $\text{CH}_4 + 2\text{NO}_2$  (400—600°) реакция с пиком обнаружена не была, для состава  $\text{CH}_4 + \text{NO}_2$  (500°) реакция с пиком происходит в области  $P_{\text{нач.}}$  99—102 мм, для состава  $4\text{CH}_4 + \text{NO}_2$  (500°) в области  $P_{\text{нач.}}$  195—247 мм.

Поступило  
18 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. D. Joffe, Res., 6, 11 S (1953).

Н. Э. ГЕЛЬМАН, М. О. КОРШУН, М. Н. ЧУМАЧЕНКО и Н. И. ЛАРИНА  
АНАЛИЗ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
ОДНОВРЕМЕННОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И АЗОТА  
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 8 VII 1958)

В ранее опубликованных работах <sup>(1, 2)</sup> было установлено, что при элементарном анализе фторорганических соединений окись магния представляет собой надежный реагент для количественного связывания фтора, выделяющегося при разложении органических веществ. Одновременно было доказано, что фтор, поглощенный окисью магния, может быть количественно выделен из слоя поглотителя в виде HF гидролитическим разложением фторида магния водяным паром при высокой температуре <sup>(3)</sup>. Высокотемпературный гидролиз, или пирогидролитиз, идет в соответствии со следующей схемой:



Основываясь на этих фактах, мы считали возможным осуществление одновременного определения фтора и азота из одной навески путем введения окиси магния в зону разложения вещества при определении азота по Дюма, захвата фтора окисью магния и последующего пирогидролитического выделения фторида магния. Мы использовали для этой цели модифицированный микроопределение азота по Дюма, разработанную М. О. Коршун, М. Н. Чумаченко и предназначенную для анализа трудносжигаемых соединений, в которой применялось пиролитическое сжигание навески в слое окиси никеля.

Таблица 1

Сжигание в слое чистой окиси никеля

| Вещество                                                                                                            | Навеска,<br>г | F, %    |       |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------|-------|---------|
|                                                                                                                     |               | вычисл. | найд. | разница |
| Анилид α-гидроперфторизомасляной<br>кислоты C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> F <sub>6</sub> NO                        | 7,000         | 42,04   | 39,63 | —2,41   |
|                                                                                                                     | 4,790         |         | 41,06 | —0,98   |
| Борофторид три-(м-нитрофенил)-оксония C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> | 5,200         | 16,20   | 15,74 | —0,46   |
| 1-бром-2-(трифторметил)-1,1,3,3,3-<br>пентафторпропан* C <sub>4</sub> HBrF <sub>8</sub>                             | 6,720         | 54,09   | 28,09 | —26,00  |
|                                                                                                                     | 4,690         |         | 21,67 | —32,42  |

\* Т. кип. 56°.

Выбор именно этого варианта был продиктован тем обстоятельством, что пиролитическое сжигание по М. О. Коршун <sup>(4)</sup>, проводящееся в кварцевой пробирке, не только обеспечивало количественное сжигание, но и позволяло легко сменять препарат, поглотивший фтор, после каждого опыта.

присутствие в зоне разложения, кроме окиси магния, также и окиси никеля не могло быть препятствием для пирогидролитического определения фтора, так как фторид никеля гидролизуеться при более низкой температуре, чем оксид магния (6). В то же время сама окись никеля при высоких температурах удерживает фтор не полностью. В табл. 1 приведены результаты определения фтора, полученные при сжигании навески в слое чистой окиси никеля. Сжигание проводилось при 900° с помощью электропечи длиной 9 см.

Таблица 2

Определение фтора и азота из одной навески 3,5—8 мг

| Вещество                                                                        | N, %    |                |                | F, %    |                |                | Примечание                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------------------------------------------|
|                                                                                 | вычисл. | найд.          | разница        | вычисл. | найд.          | разница        |                                             |
| ( <i>n</i> -фторфенил)-β-аланин<br><chem>C9H10FNO2</chem>                       | 7,64    | 7,67<br>7,55   | +0,03<br>-0,09 | 10,37   | 10,12<br>10,39 | -0,25<br>+0,02 | Пирогидролиз проводился в никелевой трубке  |
| 4-Динитрофенилгидразон трифторацетона<br><chem>C9H7F3N4O4</chem>                | 19,18   | 19,10<br>19,20 | -0,08<br>+0,02 | 19,52   | 19,71<br>19,88 | +0,19<br>+0,36 |                                             |
| Триформетил-γ-пиперидинотрифторпропенилбензол<br><chem>C11H15F4NO</chem>        | 5,53    | 5,35<br>5,38   | -0,18<br>-0,15 | 30,02   | 29,99<br>29,69 | -0,03<br>-0,33 |                                             |
| (α-Триформетил-β-фенилтрифторпропенил-1)-пиперидин<br><chem>C15H15F6N</chem>    | 4,34    | 4,43<br>4,32   | +0,09<br>-0,02 | 35,29   | 35,66<br>35,60 | +0,37<br>+0,31 |                                             |
| нилид α-гидроперфторизомасляной кислоты<br><chem>C10H7F6NO</chem>               | 5,16    | 5,08<br>5,14   | -0,08<br>-0,02 | 42,04   | 42,14<br>42,24 | +0,10<br>+0,20 |                                             |
| Толуидиновая соль фенилфторфосфиновой кислоты<br><chem>C13H15FNO2P</chem>       | 5,24    | 5,15<br>5,26   | -0,09<br>+0,02 | 7,10    | 7,15<br>6,94   | +0,05<br>-0,16 | Пирогидролиз проводился в платиновой трубке |
| нилид дифторхлоруксусной кислоты<br><chem>C8H6ClF2NO</chem>                     | 6,81    | 6,94<br>6,84   | +0,13<br>+0,03 | 18,49   | 18,39<br>18,69 | -0,10<br>+0,20 |                                             |
| фторид три-( <i>m</i> -нитрофенил)-оксония<br><chem>C18H15BF4N8O7</chem>        | 8,89    | 8,76<br>8,82   | -0,13<br>-0,07 | 16,20   | 16,09<br>16,51 | -0,11<br>+0,31 |                                             |
| 4-Динитрофенилгидразон-α,β,β-тетрафторпропиофенона<br><chem>C16H10F4N4O4</chem> | 14,51   | 14,65<br>14,70 | +0,14<br>+0,19 | 19,43   | 19,85<br>19,57 | +0,42<br>+0,14 |                                             |
| Итрил α-гидро-β-метоксиперфторпропионовой кислоты *<br><chem>C4H3F8NO</chem>    | 10,15   | 10,13<br>10,28 | -0,02<br>+0,13 | 40,98   | 41,02<br>40,97 | +0,04<br>-0,01 |                                             |
| Пиперидид α-гидроперфторизомасляной кислоты<br><chem>C9H11F6NO</chem>           | 5,32    | 5,27<br>5,36   | -0,15<br>+0,04 | 43,31   | 43,19<br>43,09 | -0,12<br>-0,22 |                                             |

Т. кип. 106°.

Для одновременного определения фтора и азота навеску вещества — 8 мг помещают в кварцевую пробирку для сжигания длиной 9 см, засыпают гранулированным препаратом окиси никеля, содержащей 15—20 вес. % MgO, вставляют пробирку в кварцевую трубку для сжигания и проводят пирогидролитическое сжигание при 900—950° в атмосфере CO<sub>2</sub>. Навески жидкостей берут в толстостенном кварцевом капилляре, который также вкладывают в пробирку и засыпают окислителем. По окончании сжигания вещества и вытеснения азота в азотометр содержимое кварцевой пробирки

высыпают в трубку для пирогидролита, предложенную Н. Э. Гельман К. И. Глазовой, через которую пропускают пар при 1000° со скоростью 0,5 мл конденсата в минуту. Продолжительность пирогидролита 20—25 мин. Фтор титруют в конденсате азотнокислым торием<sup>(6)</sup>, а азот определяют по объему, собранному в азотомере. Для пирогидролита применяется платиновая или никелевая трубка. При работе с никелевой трубкой вводят эмпирические поправки на потерю фтора в аппаратуре при пирогидролите.

Азот определяется с точностью до 0,2%, фтор — до 0,5% абс. Результаты анализов чистых веществ приведены в табл. 2.

Определение фтора и азота из одной навески органического вещества осуществлено нами впервые.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
27 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, ДАН, 39, № 4, 685 (1953). <sup>2</sup> Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, Журн. анал. хим., 12, № 4, 526 (1957).  
<sup>3</sup> М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, К. И. Глазова, ДАН, 111, № 6, 1255 (1956).  
<sup>4</sup> М. О. Коршун, В. А. Климова, Журн. анал. хим., 2, № 5, 274 (1947); 3, № 3, 176 (1948); 4, № 5, 292 (1949); М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементного микроанализа, М., 1949. <sup>5</sup> L. Domange, Ann. Chim., 7, 225 (1937).  
<sup>6</sup> М. О. Коршун, В. А. Климова, М. Н. Чумаченко, Журн. анал. хим., 10, № 6, 358 (1955).

К. Ф. ЖИГАЧ, М. З. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, И. М. ТИМОХИН и А. И. МАЛИНИНА

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ КРОВЕЗАМЕЩАЮЩИХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 VII 1958)

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) в качестве плазмозамениителя впервые была применена Хюпером <sup>(1)</sup>. По его данным, введение даже высокоизбыточных количеств Na-КМЦ (до 600 мл 0,25%-го раствора на 1 кг веса) не вызывает значительного изменения состава крови в органах животных. Однако при внутреннем введении Na-КМЦ Хюпером наблюдался гипотензивный эффект, что заставило его дать этому препарату общую отрицательную характеристику.

В связи с тем, что препараты КМЦ могут получаться с различными значениями степени полимеризации (СП) и степени этерификации (СЭ) <sup>(2)</sup>, представлялось целесообразным получить такие препараты, которые удовлетворяли бы также требованиям с точки зрения их гемодинамических свойств.

Эта работа была начата Московским нефтяным институтом совместно Центральным институтом гематологии и переливания крови (ЦОЛИПК) 1953 г.

Нами было синтезировано свыше 40 различных препаратов КМЦ, которые были испытаны ЦОЛИПК в качестве кровезамещающих растворов.

Степень полимеризации КМЦ определялась по методу Вурца <sup>(3)</sup>, а степень этерификации — путем йодометрического определения меди в медной соли КМЦ.

СП исходной целлюлозы определялась по удельной вязкости ее растворов в четвертичном аммониевом основании <sup>(4)</sup>.

Препараты КМЦ с различными значениями СЭ и СП получались путем этерификации измельченной щелочной целлюлозы, предварительно отжатой от избытка водной щелочи, монохлорацетатом натрия. Степень этерификации регулировалась путем изменения количественного соотношения этерифицирующего реагента и целлюлозы <sup>(2)</sup>, а СП — температурным режимом и продолжительностью предварительного расщепления щелочной целлюлозы.

Количество этерифицирующего реагента, необходимое для достижения требуемой степени этерификации, зависит от СП исходной щелочной целлюлозы.

Данные табл. 1 показывают, что с уменьшением СП щелочной целлюлозы при одинаковом соотношении реагентов достигаются более высокие значения степени этерификации (опыты №№ 1—3). Вместе с тем, показано, что требуемую СЭ возможно достигнуть с меньшим расходом монохлорацетата натрия, снижая СП исходной щелочной целлюлозы (опыты №№ 4 и 5).

Для изготовления кровезамещающих растворов пригодны только химически очищенные препараты КМЦ. Нами был применен следующий метод очистки препаратов КМЦ. Осажденный из водных растворов спиртом отфильтрованный препарат обрабатывался 5%-м спиртовым раствором соляной кислоты. Соединения железа, растворенные в кислоте, удалялись

последующим фильтрованием и промывкой образовавшейся целлюлозо-гликолевой кислоты, которая затем растворялась в водном растворе щелочи, снова высаживалась спиргом и отмывалась от примесей путем экстрагирования. Этот способ очистки не вызывает изменения СП КМЦ и обеспечивает получение препаратов высокой степени чистоты.

Таблица 1

Изменение СЭ КМЦ в зависимости от СП щелочной целлюлозы

| № опыта | СП щелочной целлюлозы | Отношение $C_6H_{10}O_5:CH_2ClCOONa$ (в молях) | СЭ КМЦ |
|---------|-----------------------|------------------------------------------------|--------|
| 1       | 315                   | 1 : 1,35                                       | 71,0   |
| 2       | 215                   | 1 : 1,35                                       | 73,0   |
| 3       | 170                   | 1 : 1,35                                       | 77,6   |
| 4       | 116                   | 1 : 1,30                                       | 75,2   |
| 5       | 100                   | 1 : 1,25                                       | 75,3   |

что соответствует значениям СП от 70 до 100. Более высокомолекулярные препараты, а также препараты с более низкой СП обладают плохо выраженными гемодинамическими свойствами. Этот факт не согласуется с данными Г. М. Миклавской и Е. Д. Буглова<sup>(6)</sup>, которые использовали для целей кровезамещения более высокомолекулярные препараты КМЦ.

Большое значение представляет выбор рационального способа получения препаратов КМЦ с низкой степенью полимеризации. Низкополимеризованную карбоксиметилцеллюлозу возможно получать как путем предварительной деструкции исходной целлюлозы или щелочной целлюлозы, так и путем дополнительного расщепления готовых препаратов КМЦ.

Как показали наши исследования, предварительное расщепление целлюлозы водным раствором HCl

вызывает ряд технологических трудностей при мерсеризации целлюлозы и дальнейшем ее использовании и не может быть рекомендовано.

Окислительная деструкция щелочной целлюлозы кислородом воздуха, как видно из табл. 2, является весьма длительным процессом даже при повышенной температуре предварительного созревания щелочной целлюлозы.

С целью ускорения процесса деструкции щелочной целлюлозы применялись добавки перекиси водорода в мерсеризационную ванну или в щелочную целлюлозу в процессе ее измельчения.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Образцы КМЦ, приготовленные из щелочной целлюлозы, деструктированной с применением  $H_2O_2$ , при испытании их в качестве кровезамещающих растворов вели себя различно: введение небольших количеств перекиси водорода (до 1,5% в измельчитель и мерсеризационную ванну) не оказывает отрицательного действия на кровезамещающие свойства КМЦ. При

Для обеспечения полной растворимости СЭ КМЦ должна быть высокой. Однако, как показали испытания наших препаратов КМЦ, проведенные ЦОЛИПК, колебания в значении СЭ от 70 до 85 не вызывают существенного влияния на кровезамещающие свойства КМЦ<sup>(5)</sup>.

С целью изучения влияния СП была приготовлена серия препаратов КМЦ с СП от 240 до 58. Наиболее эффективными оказались препараты КМЦ с вязкостью 3%-х водных растворов в пределах 3,5—5,0 сантипуаз.

Более высокомолекулярные препараты с СП от 240 до 100. Более высокомолекулярные препараты с более низкой СП обладают плохо выраженными гемодинамическими свойствами. Этот факт не согласуется с данными Г. М. Миклавской и Е. Д. Буглова<sup>(6)</sup>, которые использовали для целей кровезамещения более высокомолекулярные препараты КМЦ.

Таблица 2

Зависимость СП КМЦ от продолжительности и температурного режима процесса предсозревания щелочной целлюлозы

| № препарата | Условия предсозревания            | СП КМЦ |
|-------------|-----------------------------------|--------|
| 1           | 100 час. при 20°                  | 21,0   |
| 2           | 12 час. при 50° + 32 час. при 20° | 13,0   |
| 3           | 12 час. при 55° + 32 час. при 20° | 12,0   |
| 4           | 17 час. при 50° + 32 час. при 20° | 12,0   |

Примечание. Мерсеризация проводилась раствором NaOH (230—235 г/л) при 20° в течение 1,5 час. Щелочная целлюлоза предварительно измельчалась в течение 2,5 час. при 50° (в опыте № 1 — при 35°).

Таблица 3

Деструкция щелочной целлюлозы в присутствии перекиси водорода

| № препарата | Количество $H_2O_2$ в мерсеризационной ванне |                                | Количество $H_2O_2$ , добавленное в измельчитель, % от веса целлюлозы | Условия предсозревания | СП КМЦ |
|-------------|----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------|--------|
|             | конц. $H_2O_2$ в щелочи, %                   | $H_2O_2$ , % от веса целлюлозы |                                                                       |                        |        |
| 5           | 1,5                                          | 45                             | —                                                                     | 3 часа при 40°         | 167    |
| 6           | 1,5                                          | 45                             | —                                                                     | 6 часов при 40°        | 130    |
| 7           | 1,5                                          | 45                             | —                                                                     | 5 часов при 45°        | 130    |
| 8           | 1,5                                          | 45                             | 1,5                                                                   | 4 часа при 40°         | 140    |
| 9           | —                                            | —                              | 3,5                                                                   | 4 часа при 40°         | 110    |
| 10          | —                                            | —                              | 3,5                                                                   | 4 часа при 45°         | 100    |

Примечание Мерсеризация проводилась при 35° в течение 1,5 часа; измельчение щелочной целлюлозы — при 37° в течение 2,5 часа.

параты №№ 5—8, полученные таким путем, дали удовлетворительные результаты на животных. Добавление больших количеств  $H_2O_2$  непосредственно в щелочную целлюлозу при ее измельчении приводит к появлению окислительных свойств препаратов КМЦ: препараты №№ 9—10 вызвали смерть животных при внутривенном введении.

Данные исследования химического состава целлюлозы, подвергнутой окислительной деструкции, приведенные в табл. 4, показывают, что препараты №№ 9 и 10, вызвавшие смерть животных, по содержанию карбоксильных групп в целлюлозе, определенных по О-нитрофенолятному методу (?), мало отличаются от препаратов №№ 5 и 8. Содержание альдегидных групп, определенных по йодным числам (?), во всех препаратах (учитывая

их степень полимеризации) незначительно. При определении содержания карбоксильных групп по гидроксиламиновому методу (?) не было обнаружено практически никакого изменения рН раствора. Следовательно, карбоксильные группы также отсутствовали в исследованных образцах целлюлозы.

Поэтому увеличение токсических свойств у препаратов №№ 9 и 10 не может быть объяснено изменением среднего химического состава целлюлозы. Вероятнее всего, оно является следствием неравномерности процесса деструкции, а также накопления некоторого количества сильно окисленной целлюлозы, обуславливающей появление токсических свойств препаратов КМЦ. Исходя из этого, следует сделать вывод, что использование перекиси водорода с целью ускорения процесса деструкции щелочной целлюлозы и достижения требуемой СП должно быть весьма осторожным.

Для получения препаратов КМЦ со значением СП ниже 100 проводилась дополнительная деструкция готового продукта путем гидролитического расщепления водным раствором соляной кислоты при 65—70°. Продолжительность процесса гидролиза зависит от исходной СП препаратов КМЦ.

Таблица 4

Изменение функциональных групп в целлюлозе в процессе окислительной деструкции

| № препарата | Количество глюкозных остатков на одну группу |      |
|-------------|----------------------------------------------|------|
|             | —COOH                                        | —CHO |
| 5           | 89                                           | 554  |
| 8           | 75                                           | 585  |
| 9           | 73                                           | 394  |
| 10          | 69                                           | 235  |

Опыт использования высокомолекулярных препаратов КМЦ (СП 250) для этой цели дал неудовлетворительные результаты: препараты №№ 12, 13, полученные таким способом, как видно из табл. 5, оказались токсичными, в то время как образцы, полученные путем дополнительной деструкции сравнительно низкомолекулярных препаратов КМЦ (СП около 130), дали положительные результаты.

Таблица 5  
Влияние продолжительности гидролиза КМЦ раствором HCl на кровезамещающие свойства препаратов

| № препарата | СП исходной КМЦ | Продолжительность гидролиза КМЦ, мин | СП КМЦ после гидролиза | Результаты биологических испытаний |
|-------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 2           | 130             | 80                                   | 80                     | +                                  |
| 3           | 125             | 75                                   | 80                     | +                                  |
| 6           | 130             | 75                                   | 90                     | +                                  |
| 7           | 130             | 80                                   | 80                     | +                                  |
| 11          | 130             | 85                                   | 67                     | +                                  |
| 12          | 250             | 300                                  | 70                     | —                                  |
| 13          | 240             | 300                                  | 60                     | —                                  |

Отрицательные результаты могут быть, по-видимому, объяснены тем, что при гидролитическом расщеплении высокомолекулярных препаратов КМЦ в гетерогенной среде некоторые наиболее высокомолекулярные фракции остаются недостаточно деструктурированными, что отрицательно сказывается на кровезамещающих свойствах.

Проведенные исследования позволяют наметить пути создания технологии получения препаратов Na-КМЦ, обладающих кровезамещающими свойствами.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
1 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. C. Hueber, Am. J. Path., **21**, 1021 (1945).
- <sup>2</sup> М. З. Финкельштейн, К. Ф. Жигачи др., Тр. Московск. нефт. инст. им. И. М. Губкина, в. 20, 67 (1957).
- <sup>3</sup> E. Witz, Österr. Chem. Zs., **55**, № 15/16, 215 (1954).
- <sup>4</sup> Г. Н. Николаева, Е. М. Могилевский, З. К. Линькова, Текстильн. пром., № 4 (1958).
- <sup>5</sup> Г. Я. Ротенберг, Н. В. Покидова, В. Б. Козинер, Пр. гематол. и перелив. крови, № 1 (1958).
- <sup>6</sup> Г. М. Миклавская, Е. Д. Буглов, Тр. Белорусск. научно-исслед. инст. перелив. крови, в. 6, 21 (1957).
- <sup>7</sup> А. Г. Яшунская, Д. И. Мандельбаум, Зав. лаб., № 2, 251 (1951).
- <sup>8</sup> H. Rutherford, M. Harris, F. Minor, A. Martin, J. Res. Nat. Bur. Stand., **29**, 131 (1942).
- <sup>9</sup> Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова, Журн. анал. хим., **8**, в. 6, 365 (1953).

Член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ, С. И. РАЙХШТЕЙН  
и Л. Н. БЫКОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РАСПАДА ОЗОНИДА КАЛИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНОГО МЕТОДА

Изучение кинетики самопроизвольного распада озонида калия <sup>(1)</sup> показало, что эта реакция, протекающая по уравнению



имеет автокаталитический характер с индукционным периодом, составляющим при 18, 0,—9, и —18° соответственно 1,67; 20; 54 и 205 суток. В последующий активный период скорость распада озонида калия резко возрастает; энергия активации равна 22—23 ккал/моль.

Для выяснения механизма распада озонида калия нами были предприняты магнитные измерения. При образовании сильно парамагнитных промежуточных продуктов можно было ожидать отклонения магнитной восприимчивости от аддитивности в сторону увеличения; в случае же образования диамагнитных продуктов — в сторону снижения.

Препараты озонида калия содержали 88—92%  $\text{KO}_3$ . В качестве примера приводим состав препарата № 1:  $\text{KO}_3$  89,8%;  $\text{KOH}$  8,0%;  $\text{H}_2\text{O}$  (в виде  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 2,2%.

Магнитные измерения проводились одновременно с кинетическими при комнатной температуре (18—20°) и при 0°. Измерения велись по методу Уи на установке с большим лабораторным электромагнитом. Навеска 0,5—0,6 г порошка озонида калия помещалась в ампулу из иенского стекла, диаметром около 2 мм и длиной 140 мм, снабженную краном и штифом, что позволяло попеременно присоединять ампулу к весам магнитной установки к газовой бюретке, в которой измерялось количество выделившегося кислорода. Перед заполнением ампулы прокачивались в вакууме для удаления сорбированной влаги.

Операции по взятию навески и загрузке ампул проводились в специальной сухой камере. Колебания при взвешивании ампул на магнитных весах не превышали 0,09 мг, в то время как изменение веса образцов в магнитном поле составляло от 15 до 45 мг. Результаты магнитных измерений с различными препаратами воспроизводились, как правило, в пределах  $\pm 2\%$ .

Всего было проведено девять опытов: семь при 18—20° и два при 0°. Исходный продукт  $\text{KO}_3$  и конечный  $\text{KO}_2$ , как известно, парамагнитны. При комнатной температуре наши препараты озонида калия дали  $\chi_g \cdot 10^6 = +16,9 \pm 0,15$ , а конечный продукт (супероксид калия)  $\chi_g \cdot 10^6 = +25,2 \pm 0,15$ . Эти значения, отнесенные к 100%-м препаратам\*, удовлетворительно совпадают с прежними данными <sup>(2-4)</sup>.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты некоторых кинетических магнитных измерений при комнатной температуре и при 0°\*\*. Пунктир-

\* При пересчете магнитной восприимчивости на 100%-е препараты можно пренебречь диамагнетизмом примесей  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Это же относится и к исправленным значениям диамагнитной восприимчивости твердых продуктов реакции в табл. 1.

\*\* В измерениях принимала участие В. И. Смирнова.

Опыт № 15, препарат № 1, навеска 0,5463 г, температура 19°

| №№ п.п. | Время<br>от начала<br>опыта в часах | Степень<br>распада $\text{KO}_3$ по<br>выделившему-<br>ся кислороду,<br>% | Граммовая магнитная восприимчивость |          |                                      |              |
|---------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------|--------------------------------------|--------------|
|         |                                     |                                                                           | $\chi_g \cdot 10^6$                 |          |                                      |              |
|         |                                     |                                                                           | измер.                              | исправл. | вычисл. по<br>правилу<br>аддитивн. * | $\Delta$ , % |
| 1       | 0                                   | 0                                                                         | +15,15                              | +16,89   | —                                    | —            |
| 2       | 17                                  | 8,1                                                                       | +15,95                              | +17,81   | +17,60                               | +1,2         |
| 3       | 23                                  | 9,5                                                                       | +15,90                              | +17,76   | +17,70                               | +0,3         |
| 4       | 41,5                                | 11,1                                                                      | +16,10                              | +17,98   | +17,80                               | +1,0         |
| 5       | 47,5                                | 18,9                                                                      | +17,60                              | +19,67   | +18,09                               | +8,7         |
| 6       | 67,3                                | 27,4                                                                      | +20,30                              | +22,75   | +19,20                               | +18,5        |
| 7       | 89,5                                | 48,8                                                                      | +22,50                              | +25,33   | +21,02                               | +20,5        |
| 8       | 94,5                                | 56,3                                                                      | +23,15                              | +26,11   | +21,64                               | +20,7        |
| 9       | 113,5                               | 74,2                                                                      | +23,50                              | +26,62   | +23,17                               | +14,9        |
| 10      | 118,5                               | 78,3                                                                      | +23,20                              | +26,31   | +23,51                               | +11,9        |
| 11      | 161,5                               | 95,0                                                                      | +23,05                              | +26,25   | +24,96                               | +5,2         |
| 12      | 167,5                               | 96,1                                                                      | +23,15                              | +26,38   | +25,08                               | +5,2         |
| 13      | 186,5                               | 98,1                                                                      | +22,70                              | +25,88   | +25,22                               | +2,6         |
| 14      | 191                                 | 98,1                                                                      | +22,75                              | +25,93   | +25,22                               | +2,8         |
| 15      | 220                                 | 100                                                                       | +22,30                              | +25,44   | —                                    | —            |
| 16      | 230                                 | 100                                                                       | +22,20                              | +25,33   | —                                    | —            |

\* Вычислено с помощью уравнения:  $\chi_g(\text{смесь}) = a\chi_g(\text{KO}_3) + (1-a)\chi_g(\text{KO}_2)$ , где  $a$  — доля озонида калия в смеси.

ная прямая представляет значения  $\chi_g$ , вычисленные по правилу аддитивности.

Найденные отклонения от аддитивности, лежащие далеко за пределами ошибок измерений, говорят о промежуточном образовании сильно парамагнитного продукта. Естественно предположить, что этим продуктом

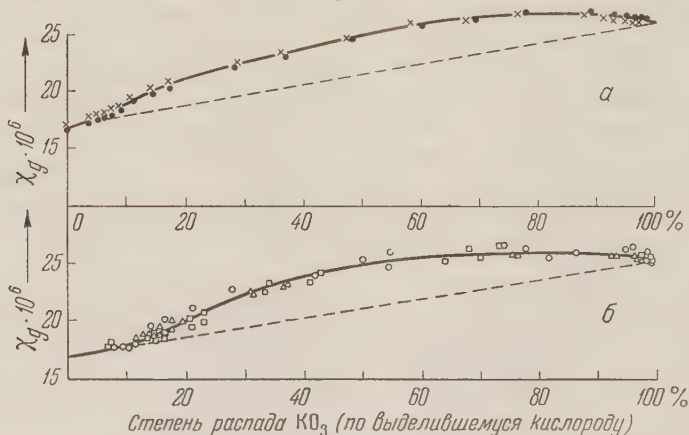


Рис. 1. Ход изменения магнитной восприимчивости в процессе распада  $\text{KO}_3$  при 0° (а) и 18–20° (б)

ляется атомарный кислород, магнитная восприимчивость которого в несколько раз больше, чем у  $\text{KO}_3$  и  $\text{KO}_2$ , так как атом кислорода в основном состоянии ( $^3\text{P}$ ) имеет два неспаренных электрона.

Промежуточное образование атомов кислорода подтверждается также наблюдаемым выделением следов озона, что сказывалось в окислении поверхности ртути в манометрической трубке прибора.

Количество атомарного кислорода в различных стадиях процесса можно было оценить из магнитных данных и веса твердых продуктов реакции.

сходя из того, что последние состоят из  $\text{KO}_3$ ,  $\text{KO}_2$  и атомарного кислорода, можно составить следующие три уравнения:

$$x + y + z = g_t \quad (1)$$

$$0,4489x + 0,5499y = 0,4489g_0 \quad (2)$$

$$\chi_g^{\text{т}}(\text{KO}_3)x + \chi_g(\text{KO}_2)y + \chi_g(\text{O})z = g_t\chi_g(\text{смесь}) \quad (3)$$

где  $g_0$  — количество  $\text{KO}_3$  в исходной навеске,  $g_t$  — вес твердых продуктов реакции,  $x$  — количество  $\text{KO}_3$ ,  $y$  — количество  $\text{KO}_2$  и  $z$  — количество атомарного кислорода по истечении  $t$  час. (все — в граммах);  $\chi_g(\text{KO}_3)$ ;  $\chi_g(\text{KO}_2)$ ;  $\chi_g(\text{O})$  и  $\chi_g(\text{смесь})$  — граммовые магнитные восприимчивости при температуре опыта\*.

Уравнение (2) основано на постоянстве количества калия в реакционной смеси. При решении уравнений (1), (2) и (3) с числовыми значениями  $\chi_g(\text{KO}_3) \cdot 10^6 = +16,89$ ;  $\chi_g(\text{KO}_2) \cdot 10^6 = +25,33$  и  $\chi_g(\text{O}) \cdot 10^6 = +211,88$  находим:

$$x = 4,9484 g_t - 3,5539 g_0 - 0,0234 g_t \cdot \chi_g(\text{смесь})$$

$$y = 3,7175 g_0 - 4,0395 g_t + 0,0191 g_t \cdot \chi_g(\text{смесь})$$

$$z = 0,0911 g_t - 0,1636 g_0 + 0,0043 g_t \cdot \chi_g(\text{смесь})$$

Из уравнения дают возможность вычислить количества  $\text{KO}_3$ ,  $\text{KO}_2$  и атомарного кислорода в различных стадиях процесса распада  $\text{KO}_3$ . В табл. 2 приведены полученные значения для опыта № 15.

Таблица 2

Количество атомарного кислорода в твердых продуктах реакции распада озонида калия (опыт № 15)

| Время от начала опыта, час. | Степень распада $\text{KO}_3$ , по выделяющемуся кислороду, % | Вес твердых продуктов реакции ( $g_t$ ), г | Количество $\text{KO}_3$ ( $x$ ), г | Количество $\text{KO}_2$ ( $y$ ), г | Количество атомарного кислорода ( $z$ ), г | Истинная степень распада $\text{KO}_3$ , % | Количество атомарного кислорода, г-ат |                                    |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
|                             |                                                               |                                            |                                     |                                     |                                            |                                            | на 100 молей исх. $\text{KO}_3$       | на 100 молей разлож. $\text{KO}_3$ |
| 1                           | 0                                                             | 0                                          | 0,4901                              | 0,4901                              | —                                          | —                                          | —                                     | —                                  |
| 2                           | 17                                                            | 8,1                                        | 0,4828                              | 0,4461                              | 0,0357                                     | 9,0                                        | 0,9                                   | 9,9                                |
| 3                           | 23                                                            | 9,5                                        | 0,4815                              | 0,4408                              | 0,0402                                     | 10,1                                       | 0,6                                   | 5,5                                |
| 4                           | 41,5                                                          | 11,1                                       | 0,4801                              | 0,4319                              | 0,0473                                     | 11,8                                       | 0,7                                   | 5,6                                |
| 5                           | 47,5                                                          | 13,9                                       | 0,4775                              | 0,4013                              | 0,0724                                     | 18,2                                       | 4,1                                   | 22,7                               |
| 6                           | 67,3                                                          | 27,4                                       | 0,4654                              | 0,3134                              | 0,1441                                     | 36,4                                       | 8,5                                   | 23,7                               |
| 7                           | 89,5                                                          | 48,8                                       | 0,4461                              | 0,2013                              | 0,2357                                     | 60,3                                       | 10,0                                  | 16,9                               |
| 8                           | 94,5                                                          | 56,3                                       | 0,4393                              | 0,1636                              | 0,2664                                     | 65,3                                       | 10,1                                  | 15,2                               |
| 9                           | 113,5                                                         | 74,2                                       | 0,4231                              | 0,0883                              | 0,3279                                     | 81,9                                       | 7,5                                   | 9,1                                |
| 10                          | 118,5                                                         | 78,3                                       | 0,4195                              | 0,0758                              | 0,3381                                     | 84,4                                       | 6,0                                   | 7,2                                |
| 11                          | 161,5                                                         | 95,0                                       | 0,4044                              | 0,0109                              | 0,3911                                     | 97,9                                       | 2,5                                   | 2,5                                |
| 12                          | 167,5                                                         | 96,1                                       | 0,4034                              | 0,0054                              | 0,3957                                     | 99,3                                       | 2,5                                   | 2,6                                |
| 13                          | 186,5                                                         | 98,1                                       | 0,4016                              | 0,0023                              | 0,3982                                     | 100                                        | 1,2                                   | 1,3                                |
| 14                          | 191                                                           | 98,1                                       | 0,4016                              | 0,0018                              | 0,3986                                     | 100                                        | 1,4                                   | 1,4                                |
| 15                          | 220                                                           | 100                                        | 0,3988                              | —                                   | 0,3986                                     | 100                                        | —                                     | —                                  |
| 16                          | 230                                                           | 100                                        | 0,3988                              | —                                   | 0,3986                                     | 100                                        | —                                     | —                                  |

Из данных табл. 2 вытекает, что в начале распада содержание атомарного кислорода в твердой фазе возрастает, проходит через максимум при степени распада озонида калия около 60% и затем спадает до нуля при 100 %-м рас-

\* Магнитная восприимчивость атомарного кислорода до сих пор не измерена. Теоретический расчет с помощью уравнений Ван Флека дает для комнатной температуры ( $293^\circ\text{K}$ ) значение  $\chi_g(\text{O}) \cdot 10^6 = 5000/16 = 312,5$  (<sup>5</sup>). Так как в нашем случае орбитальная составляющая магнитного момента, по-видимому, замораживается полем ионов решетки, то для восприимчивости атомарного кислорода, находящегося в твердой фазе, взято теоретическое значение, соответствующее только одному спиновому моменту. Тогда имеем при  $293^\circ\text{K}$ :  $\chi_g(\text{O}) \cdot 10^6 = 3390/16 = 211,88$ ; при  $273^\circ\text{K}$ :  $\chi_g(\text{O}) \cdot 10^6 = 227,5$ . Вычисленные ниже с этими значениями количества атомарного кислорода представляют, возможно, верхний предел.

паде. В точке максимума твердая фаза содержит около 15% от всего образовавшегося кислорода в виде атомов. Наибольшее же относительное количество атомарного кислорода (до 25%) наблюдается в конце индукционного или начале активного периода.

Этот результат является аргументом в пользу высказанной гипотезы (1) о природе индукционного периода, опирающейся на теорию дефектных

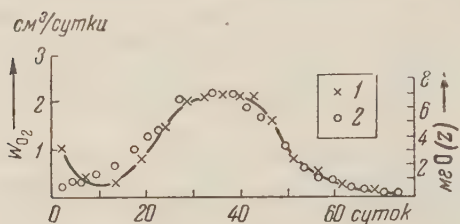


Рис. 2. Скорость выделения молекулярного (1) и количество атомарного кислорода (2). Температура 0°. (Опыт № 16).

ного периода реакции, которая протекает преимущественно на границе двух фаз.

Для выяснения механизма выделения молекулярного кислорода, скорость этого процесса ( $w_{O_2}$ ) была сопоставлена с количеством атомарного кислорода в твердой фазе ( $z$ ). На рис. 2 приведены в качестве примера данные

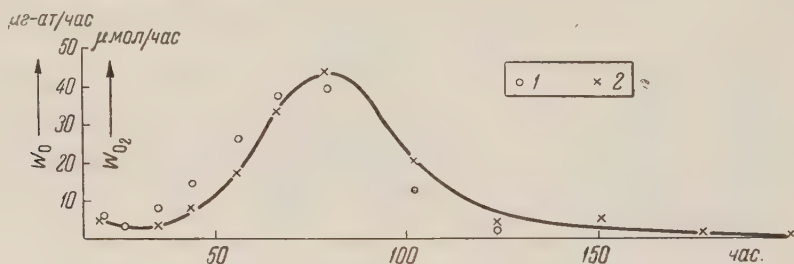
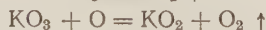
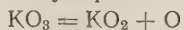


Рис. 3. Скорость образования атомарного кислорода (1) и выделения молекулярного кислорода (2). Температура 19—20°. (Опыт № 22).

опыта № 16. Они указывают на то, что образование молекулярного кислорода является реакцией первого порядка по отношению к атомарному кислороду. Это делает рекомбинационный механизм мало вероятным и говорит в пользу реакции атомов кислорода с озонидными ионами:  $O + O_3^- = O_2^- + O_2$ . Дальнейший кинетический анализ обнаружил для скорости образования атомарного кислорода такую же закономерность, как для скорости выделения молекулярного кислорода, а именно — кривую с ярко выраженным топахимическим максимумом (рис. 3). Следовательно, оба основных элементарных акта при распаде озонида калия на супероксид калия и кислород



протекают преимущественно на границе раздела фаз.

Возможно, что аналогичный механизм имеет место при распаде и других окислов металлов, а также солей кислородных кислот. Для проверки этой гипотезы намечены исследования с применением атомарного кислорода.

Научно-исследовательский физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Поступило

14 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, Л. Н. Быкова, ДАН, 108, 641 (1956).
- <sup>2</sup> И. А. Казарновский, Г. П. Никольский, Т. А. Аблецов, ДАН, 64, 69 (1949).
- <sup>3</sup> W. Klemm, H. Sodomann, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 225, 273 (1935); E. Neumann, J. Chem. Phys., 2, 31 (1934).
- <sup>4</sup> А. Б. Нейдинг, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, М., 1950.
- <sup>5</sup> E. P. Wohlfart, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., 4, 315 (1946); Chem. Abstr., 44, 6691 (1950).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ф. Б. ТУТОРСКАЯ  
БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

АЛЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БОРА

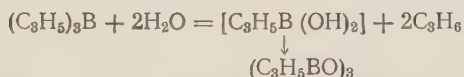
(Представлено академиком Б. А. Казанским 11 VII 1958)

Из аллильных соединений бора с достоверностью известен только триаллилбор. К данным же Ротштейна и Савилла <sup>(1)</sup> о получении других соединений этого ряда следует, как это видно из дальнейшего изложения, отнести критически.

Нами были изучены химические свойства триаллилбора и на его основе получен ряд новых аллильных производных бора.

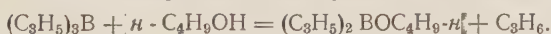
Необходимый для исследования триаллилбор готовился нами действием аллилмагнийбромида на эфират фтористого бора с выходом 68%. Препарат мел т. кип. 155°, как и триаллилбор, полученный с 33% выходом из триаллилбората и аллилмагнийбромида <sup>(2)</sup>. А. В. Топчиев с сотр. <sup>(3)</sup> получили триаллилбор с более высокой точкой кипения в одну стадию прибавлением метилаллилбромида и эфира фтористого бора к магнию.

Исследование показало, что триаллилбор обладает значительно более высокой реакционной способностью, чем триалкильные соединения бора. В отличие от последних, он реагирует с водой при комнатной температуре, причем образуется аллилборная кислота, выделенная в виде ее ангидрида

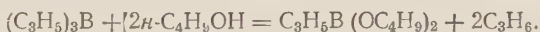


На первой стадии реакции образуется, очевидно, диаллилборная кислота, препятствующая дальнейшее гидролитическое расщепление по бор-углеродной связи.

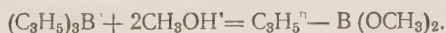
Триаллилбор реагирует при комнатной температуре и со спиртами. При действии на него 1 моля *n*-бутилового спирта получается с выделением пропилена *n*-бутиловый эфир диаллилборной кислоты



Последний, в свою очередь, способен реагировать со спиртом, и поэтому при действии 2 мол. спирта на триаллилбор получается ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты



При действии метилового спирта на триаллилбор при соотношении реагентов 1 : 1 получается не метиловый эфир диаллилборной кислоты, а диметиловый эфир аллилборной кислоты, и часть исходного триаллилбора возвращается в неизменном виде:

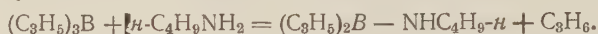


Эфиры диаллилборной кислоты очень неустойчивы по отношению к воде — при действии ее они на холоду гидролизуются в аллилборную кислоту.

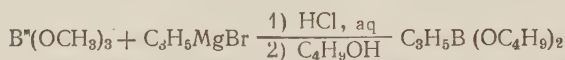
Ротштейн и Савилл <sup>(1)</sup> указали, что при действии аллилмагнийбромида на фтористый бор, с последующим разложением продуктов реакции водой, получается ангидрид диаллилборной кислоты. Поскольку диаллил-

борная кислота, из которой мог бы при перегонке образоваться ее ангидрид гидролизуется водой в аллилборную кислоту, то, очевидно, уже по условиям опыта авторы не могли получить указанный ангидрид.

Триаллилбор легко реагирует с *n*-бутиламином. Реакция идет при комнатной температуре и при равномолекулярном соотношении реагентов приводит к получению диаллил-*n*-бутиламинобора:



Далее нами была изучена реакция между аллилмагниибромидом и триметилборатом. Если продукты реакции не разлагать водой, а по удалении эфира остаток нагревать в вакууме, то удастся отогнать только немного жидкости. Фракционированной перегонкой было установлено содержание в отгоне диметилового эфира аллилборной кислоты и триаллилбора. При разложении разбавленной соляной кислотой сухого объемистого остатка и этерификации продуктов реакции аллиловым спиртом был получен диаллиловый эфир аллилборной кислоты. В другом опыте продукты реакции Гриньяра непосредственно разлагались соляной кислотой и этерифицировались *n*-бутанолом. В результате был изолирован с 45% выходом ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты



По данным Ротштейна и Савилла, при взаимодействии аллилмагниибромид и метилборага (1:1) образуется метиловый эфир диаллилборной кислоты и вещество с т. кип. 110°/0,4 мм, которое, по мнению этих авторов, представляет собой диаллиловый эфир аллилборной кислоты. Указанные соединения авторы заведомо не могли получить, так как они обрабатывали продукты реакции водой, тогда как эфиры аллилборной и диаллилборной кислот легко ею гидролизуются в аллилборную кислоту. Следует заметить, что вещество, принятое авторами за метиловый эфир диаллилборной кислоты, кипело выше (190°), чем полученный нами *n*-бутиловый эфир диаллилборной кислоты (т. кип. 185°), а диаллиловый эфир аллилборной кислоты имеет т. кип. 82°/21 мм, а не 110°/0,4 мм.

Представляло интерес изучить реакцию аллилмагниибромид с эфиром метаборной кислоты, с которым арилмагниибромиды реагируют с образованием диарилборных кислот (4). Оказалось, что при действии аллилмагниибромид на *n*-бутиловый эфир метаборной кислоты, с последующим разложением продуктов реакции водой и этерификацией *n*-бутиловым спиртом, получается дибутиловый эфир аллилборной кислоты (24,8%) и вещество с т. кип. 166°/2,5 мм с таким же элементарным составом, как и у дибутилового эфира аллилборной кислоты, но имеющее удвоенный молекулярный вес. Строение этого «димера» не выяснено.

### Экспериментальная часть

Все операции проводились в атмосфере азота.

Три а л л и л б о р. К эфирному раствору аллилмагниибромид, приготовленному из 42,5 г (1,77 моля) магния, 70,8 г (0,58 моля) бромистого аллила и 470 мл абс. эфира, помещенному в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и вводом для азота, при сильном перемешивании в течение 50 мин. прибавлялся эфирный раствор 20,3 г (0,14 моля) эфирата трехфтористого бора. Реакционная смесь кипятилась при перемешивании 3 часа и оставлялась на ночь. На следующий день эфир сливался с загустевшего остатка солей, осадок промывался при кипячении 100 мл абс. эфира. От объединенных эфирных вытяжек отгонялся эфир. Остаток перегонялся в вакууме. Получено 12,7 г (68,1% теории) триаллилбора с т. кип. 44—46°/10 мм;  $d_4^{20}$  0,7689;  $n_D^{20}$  1,4500.

Найдено %: С 80,85; 80,74; Н 11,37; 11,39; В 8,13; 8,09  
C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>B. Вычислено %: С 80,65; Н 11,28; В 8,07.

Ангидрид аллилборной кислоты. К 8,6 г (0,064 моля) триаллилбора, охлажденного до  $-60^{\circ}$ , при интенсивном перемешивании прибавлялось в течение 1,5 часа 1,15 г (0,064 моля) воды (без кислорода) в 4 мл т. тетрагидрофурана. При этом наблюдалось сильное вспенивание. Затем смесь перемешивалась 30 мин. при комнатной температуре, тетрагидрофуран отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Выделено 2,64 г (61% от теор.) ангидрида аллилборной кислоты с т. кип.  $86,5-91^{\circ}/7$  мм. После повторной перегонки вещество имеет т. кип.  $60,5-61^{\circ}/3$  мм,  $d_4^{20}$  0,9318;  $n_D^{20}$  1,4435.

Найдено %: С 52,95; 52,97; Н 7,19; 7,33; В 16,14; 15,72; М 186,8  
( $C_3H_5BO_2$ )<sub>3</sub>. Вычислено %: С 53,08; Н 7,42; В 15,94; М 203,7.

Ангидрид аллилборной кислоты представляет собой подвижную жидкость, вспыхивающую на воздухе, легко полимеризующуюся при медленной перегонке.

Ди-*n*-бутиловый эфир аллилборной кислоты. К 6,23 г (0,046 моля) триаллилбора в течение часа при интенсивном перемешивании прибавлялось 6,84 г (0,092 моля) абс. *n*-бутилового спирта, причем происходило разложение. В ловушке, охлаждаемой до  $-75^{\circ}$ , сконденсировалось 3,2 г пропилена. При перегонке реакционной массы получено 8,05 г (88,4%) ди-*n*-бутилового эфира аллилборной кислоты с т. кип.  $98-100^{\circ}/15$  мм;  $d_4^{20}$  0,8413;  $n_D^{20}$  1,4230.

Найдено %: С 66,60; 66,56; Н 11,72; 11,65; В 5,03; 5,29  
 $C_{11}H_{23}BO_2$ . Вычислено %: С 66,68; Н 11,70; В 5,45.

Эфир растворим в бензоле, эфире, легко гидролизуетс<sup>я</sup> водой.

*n*-Бутиловый эфир диаллилборной кислоты. К 8 г (0,059 моля) триаллилбора медленно прибавлялось 4,48 г (0,059 моля) абс. *n*-бутилового спирта. Реакция сопровождалась разогреванием. При фракционированной перегонке получено 5,9 г (60,2%) *n*-бутилового эфира диаллилборной кислоты с т. кип.  $60-66^{\circ}/7$  мм. После дополнительной перегонки эфир имел т. кип.  $61-62^{\circ}/6$  мм;  $d_4^{20}$  0,8092;  $n_D^{20}$  1,4303.

Найдено %: С 72,68; 72,48; Н 11,28; 11,48; В 6,49; 6,45  
 $C_{10}H_{18}BO_2$ . Вычислено %: С 72,32; Н 11,53; В 6,51.

Вещество растворимо в эфире и бензоле, водой гидролизуетс<sup>я</sup> в аллилборную кислоту.

В опыте получено, кроме того, 0,9 г (7,7%) *n*-бутилового эфира аллилборной кислоты ( $n_D^{20}$  1,4230) и пропилен.

Диметиловый эфир аллилборной кислоты. К 14,53 г (0,108 моля) триаллилбора медленно при энергичном перемешивании прибавлялось 3,46 г (0,108 моля) абс. метилового спирта. Происходило разогревание реакционной смеси. В ловушке ( $-70^{\circ}$ ) сконденсировалось 4,46 г пропилена.

При фракционированной перегонке продуктов реакции получено:

1) 3,9 г диметилового эфира аллилборной кислоты с т. кип.  $42-43^{\circ}/60$  мм (1,7% на взятый в реакцию триаллилбор),  $d_4^{20}$  0,8671;  $n_D^{20}$  1,4021.

Найдено %: С 52,82; 52,70; Н 9,68; 9,89; В 9,31; 9,28  
 $C_5H_{11}BO_2$ . Вычислено %: С 52,70; Н 9,73; В 9,49.

2) 3,5 г триаллилбора с т. кип.  $76-80^{\circ}/60$  мм,

3) фракция в количестве 1,4 г с т. кип.  $117-119^{\circ}/47$  мм. (Не исследовалась.)

Диаллил-*n*-бутиламинобор. К 6 г (0,0448 моля) триаллилбора в течение 30 мин. прибавлялось 3,28 г (0,0448 моля) *n*-бутиламина. Наблюдалось разогревание смеси и вспенивание. Затем смесь нагревалась 30 мин. при  $100^{\circ}$ . В ловушке отобрано 1,2 г пропилена. При перегонке получено 5,5 г

(74,4%) диаллил-*n*-бутиламинобора с т. кип. 85,5—86,5°/17 мм;  $d_4^{20}$  0,8338;  $n_D^{20}$  1,4697.

Найдено %: С 72,83; 72,93; Н 12,27; 12,00; В 6,06; 6,45  
 $C_{10}H_{20}BN$ . Вычислено %: С 72,74; Н 12,21; В 6,55.

Вещество растворимо в бензоле и эфире, легко гидролизуеться водой.

Действие аллилмагниийбромида на триметилборат. К охлажденной до  $-75^\circ$  смеси 52 г (0,5 моля) триметилбората и 200 мл эфира прибавлялся в течение 6 час. эфирный раствор аллилмагниийбромида, приготовленный из 42,5 г магния, 70,8 г (0,58 моля) бромистого аллила и 470 мл эфира. Реакционная масса перемешивалась 2 часа и затем оставлялась в охлаждающей бане на ночь.

На следующий день от реакционной смеси, представляющей собой густую массу, отгонялся эфир, а затем в вакууме (18 мм) отгонялись жидкие продукты. Собранный в ловушку ( $-70^\circ$ ) конденсат фракционировался: выделено 3,9 г (6,8%) метилового эфира аллилборной кислоты (т. кип. 107—109°,  $n_D^{20}$  1,4022) и 0,36 г триаллилбора.

Сухой остаток, полученный после отгонки продуктов реакции, разлагался 400 мл 3,5% соляной кислоты, эфирный слой отделялся, и водный раствор экстрагировался 200 мл эфира. По отгонке эфира остаток этерифицировался 200 мл аллилового спирта. После отгонки азеотропной смеси аллилового спирта с водой и спирта продукт реакции перегонялся.

Получено 26,3 г (31%) диаллилового эфира аллилборной кислоты с т. кип. 81—84°/21 мм. После дополнительной перегонки вещество имело т. кип. 82—82,5°/21 мм;  $d_4^{20}$  0,8931;  $n_D^{20}$  1,4352.

Найдено %: С 64,90; 64,81; Н 9,22; 9,47; В 6,27; 6,17  
 $C_9H_{15}BO_2$ . Вычислено %: С 65,10; Н 9,11; В 6,52.

В водном слое найдено 41,5% борной кислоты.

В другом опыте продукты реакции гидролизвались соляной кислотой и затем этерифицировались *n*-бутанолом. Получено 45,2 г (45,6%) ди-*n*-бутилового эфира аллилборной кислоты с т. кип. 92—96°/11 мм ( $n_D^{20}$  1,4230) и 12,5 г (10,7%) трибутилбората с т. кип. 104—109°/11 мм. В водном слое найдено 36,7% борной кислоты.

Действие аллилмагниийбромида на *n*-бутиловый эфир метаборной кислоты. К раствору 0,93 моля аллилмагниийбромида в 725 мл эфира при интенсивном перемешивании прибавлялось 46,6 г (0,155 моля) *n*-бутилметабората, разбавленного 52 мл бензола. По окончании самопроизвольного разогревания смесь кипятилась 2 часа на воздушной бане и затем гидролизовалась 500 мл 7% соляной кислоты. По отгонке эфира остаток этерифицировался *n*-бутанолом. Получено 22,9 г (24,8%) *n*-бутилового эфира аллилборной кислоты с т. кип. 90—94°/9,5 мм и 17,6 г (119,1%) димера *n*-бутилового эфира аллилборной кислоты с т. кип. 65—166°/3 мм;  $d_4^{20}$  0,8814;  $n_D^{20}$  1,4388.

Найдено %: С 66,55; 66,90; Н 11,51; 11,75; В 5,48; 5,31; М 349,7  
 $(C_{11}H_{23}O_2)_2$ . Вычислено %: С 66,69; Н 11,70; В 5,46; М 396,2.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
11 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Rofhsstein, R. Saville, J. Chem. Soc., 1952, 2987, <sup>2</sup> K. Mase, I. Kunihiro, Japan Pat. 7019 (1954); Chem. Abstr., 50, 4196 (1956). <sup>3</sup> А. В. То-  
чиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР  
ОХН, 1958, 370. <sup>4</sup> Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 989.

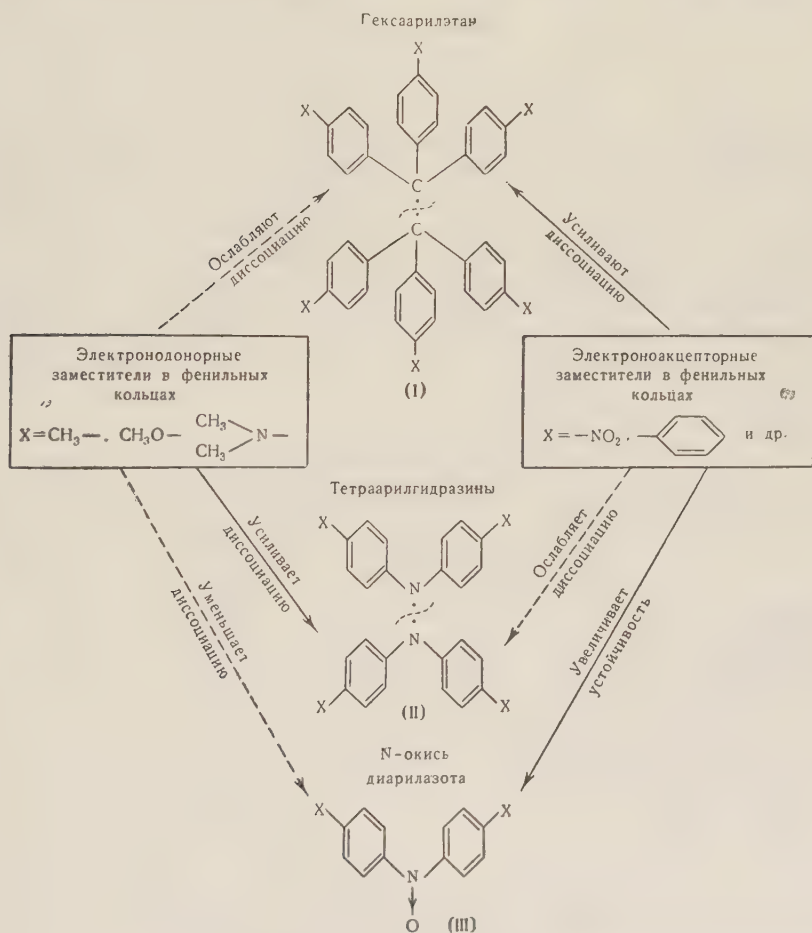
Л. Б. РАДИНА, З. В. ПУШКАРЕВА и З. Ю. КОКОШКО

# О СТРУКТУРЕ, СВОЙСТВАХ И СПОСОБНОСТИ К ДИССОЦИАЦИИ НА СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ И СПОСОБНОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ АЗОТА

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 20 XI 1956)

Как уже упоминалось в предыдущем сообщении<sup>(1)</sup>, к свободным радикалам азота относятся диарилазоты, образующиеся при диссоциации тетраарилгидразинов общей формулы (II). Радикалы этой группы были открыты

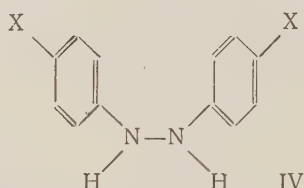


в 1911 г. и подробно изучены Виландом с сотрудниками<sup>(2-5)</sup>, однако до сих пор оставался невыясненным вопрос о причинах известного в литературе факта о противоположном характере закономерностей при диссоциации на свободные радикалы молекул гексаарилэтанов (I), тетраарилгидразинов

(II) и N-окисей диарилазота (III) в зависимости от структуры заместителей в фенильных кольцах (X). Нижеследующая схема наглядно показывает существующую взаимосвязь между характером замещающих групп и способностью к образованию свободных радикалов в ряду соединений этого типа.

С целью экспериментального освещения причин, с которыми связаны указанные факты, мы изучили химические превращения, способность к полярографическому восстановлению и измерили дипольные моменты для специально подобранной группы веществ ряда ди- и тетразамещенных гидразина.

Центральное место среди исследованных веществ занимали так называемые «модельные» вещества — тетрафенилгидразин (II, X=H), умеренно диссоциирующий на две молекулы дифенилазота; тетра-*n*-нитрофенилгидразин (II, X=NO<sub>2</sub>), неспособный к диссоциации на радикалы, и тетра-*n*-анизилгидразин (II, X=OCH<sub>3</sub>), обладающий повышенной способностью к диссоциации на свободные радикалы, а также соответствующие им замещенные дифенилгидразина общей формулы (IV).



Все вещества синтезировались по описанным в литературе методикам (2, 3, 5-10), за исключением тетраэтилгидразина, который был получен путем непосредственного окисления диэтиламина перманганатом калия.

Основными методами исследования были избраны полярографическое восстановление на ртутно-капельном электроде, которое позволяет характеризовать прочность связи N—N, и измерение дипольных моментов, позволяющее осветить вопрос о пространственных конфигурациях рассматриваемых соединений.

Таблица 1

| Наименование веществ                 | Потенц. полуволн, соответств. восстановлению связи N—N в гидразинах в вольтах относительно н.к.э. |                            | $\mu_{\text{оп}} \cdot 10^{18}$ |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
|                                      | в ацетатном буфере pH = 4,25                                                                      | в аммиачном буфере pH=8,04 |                                 |
| Гидразин                             | —1,34                                                                                             | —1,49                      | 1,9                             |
| Фенилгидразин                        | —0,15                                                                                             | —                          | —                               |
| Гидразобензол                        | —0,20                                                                                             | —0,25                      | 1,85                            |
| Тетрафенилгидразин                   | —0,61                                                                                             | —0,82                      | 1,27                            |
| <i>n, n'</i> -Динитродифенилгидразин | —0,93                                                                                             | —0,97                      | —                               |
| Тетра- <i>n</i> -нитрофенилгидразин  | —1,22                                                                                             | —1,64                      | 4,15                            |
| <i>n, n'</i> -Диметоксигидразобензол | —1,27                                                                                             | —                          | 2,27                            |
| Тетра- <i>n</i> -анизилгидразин      | —0,62                                                                                             | —0,82                      | 1,30                            |
| Диэтилгидразин                       | —                                                                                                 | —0,16                      | 0,51                            |
| Тетраэтилгидразин                    | —                                                                                                 | —0,18                      | 1,62                            |
| Диацетилгидразин                     | —0,13                                                                                             | —0,18                      | —                               |

Результаты полярографического восстановления производных гидразина, приведенные на микрополярографе Гейровского в ацетатном и аммиачном буферных растворах, приведены в табл. 1.

В результате полярографического восстановления производных гидразина были сделаны следующие основные наблюдения.

1) Всякое замещение водородов гидразина (как моно-, ди-, так и тетра-) приводит к облегчению восстановления на ртутном капельном электроде.

2) В ряду диарилзамещенных гидразинов при введении в *n*-места фенильных колец сопряженной с кольцами электроноакцепторной нитрогруппы потенциал полуволны сдвигается в сторону положительных значений, т. е. облегчается восстановление связи N — N. При введении электронодонорной метоксигруппы наблюдается обратная картина — резкий сдвиг потенциала в сторону отрицательных значений (табл. 2).

3) При переходе от дизамещенных гидразинов к тетразамещенным влияние заместителей на прочность связи N — N неожиданно меняется, а именно: наличие нитрогрупп в *n*-положении фенильного кольца, вместо резкого облегчения реакции восстановления, приводит к сдвигу потенциала полуволны в сторону отрицательных значений и, напротив, введение метоксильных групп в те же положения не дает ожидаемого затруднения восстановления связи N — N на ртутном капельном электроде (табл. 2). Исходя из этих данных, можно предполагать, что в тетраарилгидразах, в противоположность диарилгидразинам, электроноакцепторные нитрогруппы и электронодонорные метоксигруппы в силу каких-то факторов выведены из сопряжения с *p*-электронами центральных атомов азота и не оказывают обычно свойственного им электроноакцепторного или электронодонорного действия.

С целью экспериментального подтверждения этого предположения для некоторых из упомянутых соединений были измерены дипольные моменты. Измерения производились методом биений в бензоле, при 25° (см. табл. 1).

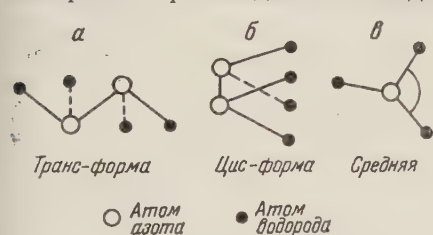


Рис. 1. *a* и *б* — ось N—N лежит в плоскости рисунка, *в* — ось N—N перпендикулярна к плоскости рисунка

по отношению к связи N — N и, вместе с тем, не имеют, казалось бы, наиболее энергетически выгодной транс-конфигурации (рис. 1, *a*). Рассмотрение моделей молекул тетраарилгидразинов показывает, что причиной этого являются пространственные затруднения, которые имеют место как в случае *cis*-, так и в случае *trans*-конфигурации.

Особенно отчетливо пространственные затруднения выражены в случае тетра-*n*-нитрофенилгидразина (II, X = NO<sub>2</sub>). Дипольные моменты, вычисленные на *cis*- и *trans*-конфигурации, равны 6,72 D и 0 соответственно, а опытный дипольный момент равен 4,15 D.

Из этого следует, что *cis*- и *trans*-расположение молекулы здесь невозможно (видимо, при этом проявляется значительный эффект отталкивания нитрогрупп) и единственно возможной конфигурацией молекулы является так называемая «средняя» (рис. 1, *в*;  $\mu_{\text{выч}} = 4,10$  D). Наличие этой конфи-

Таблица 2

| Соединения | Потенциалы полуволны в вольтах относительно Н. К. Э. |                      |                     |
|------------|------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
|            | X = H                                                | X = OCH <sub>3</sub> | X = NO <sub>2</sub> |
|            | -0,20                                                | -1,27                | -0,11               |
|            | -0,61                                                | -0,62                | -1,22               |

гурации, в свою очередь, почти полностью исключает возможность р- $\pi$ -сопряжения (оси облаков р- и  $\pi$ -электронов почти перпендикулярны). Это и приводит к тому, что совершенно не проявляется влияние нитрогрупп, как электроноакцепторных заместителей, на связь N=N, электронная плотность остается такой же, как в незамещенном гидразине, и ее восстановление на ртутном капальном электроде происходит при очень отрицательном потенциале ( $E_{1/2}$  гидразина = -1,36 в;  $E_{1/2}$  тетра-*n*-нитрофенилгидразина = -1,22 в), тогда как в *n,n'*-динитродифенилгидразине нитрогруппы значительно облегчают восстановление.

На этом основании можно предполагать, что неспособность к диссоциации на свободные радикалы тетра-*n*-нитрофенилгидразина связана вовсе не с тем, что электроноакцепторные нитрогруппы в тетра-*n*-нитрофенилгидразине проявляют противоположное по сравнению с гексаарилэтаном действие, а является следствием пространственных факторов, приводящих к отсутствию р- $\pi$ -сопряжения в молекуле.

В случае тетра-*n*-анизилгидразина (II, X=OCH<sub>3</sub>) имеет место конфигурация, промежуточная между полной транс- и средней ( $\mu_{\text{оп}}=1,30$  D,  $\mu_{\text{выч}}^{\text{ср}}=-0,85$  D). По условиям сопряжения она аналогична конфигурации тетрафенилгидразина. Метоксигруппы, в силу стерических факторов, выведены из сопряжения, благодаря чему значения потенциалов полуволн этих соединений почти одинаковы ( $E_{1/2}$  тетрафенилгидразина = -0,61;  $E_{1/2}$  тетра-*n*-анизилгидразина = -0,62), в то время как в соответствующем дивалентном (IV, X=OCH<sub>3</sub>) метоксигруппы отчетливо проявляют свое электронодонорное действие и в сильной степени затрудняют восстановление на ртутном капальном электроде.

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что среди причин, обуславливающих противоположное влияние одинаковых заместителей на склонность к диссоциации на свободные радикалы в ряду тетраарилзамещенных гидразинов (II), по сравнению с гексаарилзамещенными этана (I), существенное значение имеют пространственные факторы.

На основании обобщения полученных экспериментальных данных о физико-химических свойствах рассматриваемых веществ и литературных сведений о химических особенностях радикалов ряда дифенилазота можно высказать предположение, что ранее сделанный вывод о противоположном влиянии характера заместителей на устойчивость свободных радикалов ряда трифенилметила и дифенилазота не является обоснованным, поскольку при этом не учитывалось значение пространственных факторов.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
25 X 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. В. Пушкарева, Л. Б. Радица, ДАН, **123**, № 2 (1958). <sup>2</sup> Н. Wieland, Lieb. Ann., **381**, 200 (1911). <sup>3</sup> Н. Wieland, H. Lecher, Ber., **45**, 260 (1912). <sup>4</sup> Н. Wieland, Ber., **48**, 1078, 1091 (1915). <sup>5</sup> Н. Wieland, Ber., **55**, 1804 (1922). <sup>6</sup> O. Witt, Ed. Kopetchni, Ber., **45**, 1134 (1912). <sup>7</sup> Н. Wieland, A. Rosseu, Lieb. Ann., **392**, 186 (1912). <sup>8</sup> R. Stolle, Ber., **34**, 681 (1901). <sup>9</sup> C. Harries, Ber., **27**, 2279 (1894). <sup>10</sup> F. Reverdin, Ber., **29**, 1000 (1896). <sup>11</sup> H. Ulich, H. Peisker, L. Audrieth, Ber., **68**, 1677 (1935).

Л. Н. ЭССЕН

# ПОЛУЧЕНИЕ РАЗНОЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЦИДОТРИАМИНОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 8 VII 1958)

В наших предыдущих статьях (<sup>1-4</sup>) описаны методы синтеза пяти изомеров (из пятнадцати теоретически возможных) состава  $[\text{PyNH}_3\text{ClBrJNO}_2\text{Pt}]$ .

Разработка методов получения других изомеров этого состава уже не представляет принципиального интереса, хотя и может дать много новых интересных данных о взаимном влиянии атомов в комплексной молекуле.

В настоящее время значительно больший интерес представляет установление наличия оптической изомерии для соединений указанного типа. Однако расщепление на оптические антиподы комплексов-неэлектролитов (а все полученные нами ранее соединения этого типа являются неэлектролитами) представляет большие экспериментальные трудности. Пригодный в этих случаях метод адсорбции мелкоизмельченным кварцем не нашел еще широкого практического применения. Для достижения цели целесообразнее было синтезировать растворимые разноразмещенные триацетотриаминны четырехвалентной платины  $[a_1a_2a_3x_1x_2x_3\text{Pt}]x$  и попытаться в дальнейшем расщепить их обычным методом — действием оптически деятельной кислоты.

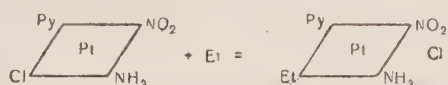
В настоящем кратком сообщении излагаются результаты экспериментальной работы по синтезу разноразмещенных триацетотриаминны четырехвалентной платины.

Получение этих соединений было осуществлено в три стадии:

1. Получение разноразмещенных триаминны двухвалентной платины. 2. Перевод их в триаминны четырехвалентной платины. 3. Проведение замещения на третьей координате. При осуществлении этого синтеза были приняты во внимание имеющиеся в литературе данные о получении асимметрических солей двухвалентной платины типа Клеве (<sup>5</sup>) и о получении метиламиновых и этиламиновых соединений платины (<sup>6,7</sup>).

Нам удалось синтезировать два разноразмещенных триацетотриаминна 4-валентной платины:  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{ClBrPt}]\text{Cl}^*$  и  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{BrClPt}]\text{Br}^{**}$ .

Для получения первого из них вначале был получен триамин двухвалентной платины  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Pt}]\text{Cl}$  по реакции:



С этой целью взвесь соли  $[\text{PyNH}_3\text{ClNO}_2\text{Pt}]$  в воде нагревалась с этиламином до образования бесцветного раствора; этиламин в виде 50% раствора прибавлялся небольшими порциями. После испарения раствора осталась бесцветная слегка клейкая стекловидная масса, среди которой

\*Et-этиламин  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .

\*\*Me-метиламин  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

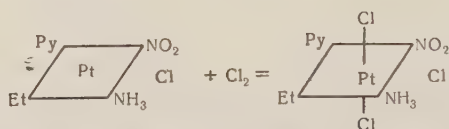
находились длинные игольчатые кристаллы. После обработки ее эфиром был получен белый кристаллический порошок.

Найдено %: Pt 45,78; 45,48; Cl 8,56;

$[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Pt}]\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (мол. вес 426,8). Вычислено %:  $\text{H}_2\text{O}$  1,82; Cl 8,32; Pt 45,74;  $\text{H}_2\text{O}$  2,11

Подобным способом был получен и триамин  $[\text{PyNH}_3\text{EtClPt}]\text{Cl}$ .

В качестве исходного вещества для синтеза разнотриаминной четырехвалентной платины мы использовали триамин, содержащий нитрогруппу  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Pt}]\text{Cl}$ , так как на основании ранее проведенных исследований было известно, что внедрение нитрогруппы в соединения четырехвалентной платины чрезвычайно затруднено. С этой целью полученный триамин  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Pt}]\text{Cl}$  окислялся хлором. Окисление протекает по уравнению:



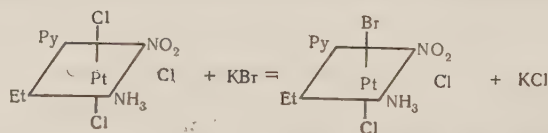
С окислением связанное изменение цвета раствора: из бесцветного он становится желтым, иногда появляется небольшой осадок. При упаривании раствора выделилось желтое кристаллическое вещество. Как показали анализы, это вещество представляет собой хлорид  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$  содержащий кристаллизационную воду, которую он постепенно теряет при высушивании.

Анализ сухого вещества дал такие цифры:

Найдено %: Pt 39,66; 40,32; 40,11;  
Cl 22,72; 22,54

$[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$  (мол. вес 488,8). Вычислено %: Pt 39,94;  
Cl 22,04

Последнюю стадию синтеза предполагалось осуществить по реакции



Навеска соли  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$  была растворена в воде и нагревалась на водяной бане полтора часа с бромистым калием, взятым в стехиометрическом соотношении. Постепенно цвет раствора изменялся: из светло-желтого он стал ярко-желтым. После испарения и охлаждения раствора из него выделился ярко-желтый осадок; отделенный от маточника, он был промыт несколькими каплями холодной воды и тщательно высушен.

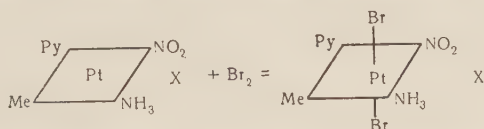
Найдено %: Pt 36,99; 37,10;  $\Sigma\text{Cl} + \text{Br}$  27,99;  
28,57;  $\text{Cl}_{\text{внешн}}$  7,03

$[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{ClBrPt}]\text{Cl}$  (мол. вес 533,2). Вычислено %: Pt 36,62;  $\Sigma\text{Cl} + \text{Br}$  28,33;  
 $\text{Cl}_{\text{внешн}}$  6,65

Второй разнотриаминный триацидотриамин четырехвалентной платины состава  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{BrClPt}]\text{Br}$  был получен следующим путем. К взвешанному диамину  $[\text{PyNH}_3\text{NO}_2\text{BrPt}]$  в горячей воде прибавлялся 10% раствор метиламина в количестве, необходимом для образования бесцветного раствора. Раствор испарялся, и из него выделялось белое кристаллическое вещество состав которого отвечал формуле  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2]\text{Br}$ .

Аналогичным способом из диаминов  $[\text{PyNH}_3(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  и  $[\text{PyNH}_3\text{Br}_2\text{Pt}]$  были соответственно получены триамины  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{Pt}]\text{NO}_2$  и  $[\text{PyNH}_3\text{MeBrPt}]\text{Br}$ .

В качестве исходных веществ для дальнейшей работы были взяты триамины  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{Pt}]\text{Br}$  и  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{Pt}]\text{NO}_2$ . Растворы этих солей окислялись бромом. Реакция окисления протекала по уравнению:



Внешнесферный анион в исходном соединении практически не сказывается на составе продукта окисления; так как в растворе создается значительная концентрация ионов брома, при кристаллизации из раствора выделяется бромид  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{Br}_2\text{Pt}]\text{Br}$ . Состав его подтвержден анализами.

Найдено %: Pt 32,67; 32,61; 32,90; Br<sub>общ</sub> 39,11;

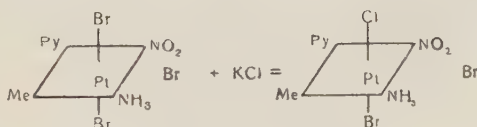
Br<sub>внешн</sub> 13,45.

$\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{Br}_2\text{Pt}]\text{Br}$  (мол. вес 607,9). Вычислено %: Pt 32,11 Br<sub>общ</sub> 39,43;

Br<sub>внешн</sub> 13,14.

Последний этап синтеза состоял в том, чтобы в полученном соединении заместить один из бромов на координате Br—Pt—Br хлором.

Основываясь на ранее наблюдавшихся фактах, мы полагали, что вследствие большей координационной цепкости брома осуществить эту реакцию будет труднее, чем описанную выше реакцию замещения хлора на координате Cl—Pt—Cl. В действительности так и оказалось. Для того чтобы получить нужный триацетотриамин, по уравнению пришлось взять хлористого калия



больше стехиометрического количества и проводить реакцию при более высокой температуре. В результате реакции было получено ярко-желтое кристаллическое вещество.

Найдено %: Pt 34,57; 34,44; ΣCl + Br 34,55; 34,27; Br<sub>внешн</sub> 14,73

$\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{BrClPt}]\text{Br}$  (мол. вес 563,5). Вычислено %: Pt 34,64; ΣCl + Br 34,66; Br<sub>внешн</sub> 14,18

Получение триаминов состава  $[\text{PyNH}_3\text{EtNO}_2\text{ClBrPt}]\text{Cl}$  и  $[\text{PyNH}_3\text{MeNO}_2\text{BrClPt}]\text{Br}$  дает возможность приступить к осуществлению предсказываемого координационной теорией расщепления разноразмещенных соединений четырехвалентной платины на оптические антиподы.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Гельман, Л. Н. Эссен, ДАН, 75, № 5, 693 (1950).
- <sup>2</sup> Л. Н. Эссен, А. Д. Гельман, ДАН, 108, № 4, 651 (1956).
- <sup>3</sup> Л. Н. Эссен, А. Д. Гельман, Журн. неорг. хим., 1, в. 11, 2475 (1956).
- <sup>4</sup> Л. Н. Эссен, Ф. А. Захарова, А. Д. Гельман, Журн. неорг. хим., 3, в. 12 (1958).
- <sup>5</sup> И. И. Черняев, А. С. Самсонова, Изв. инст. платины, в. 11, 39 (1933).
- <sup>6</sup> И. И. Черняев, Изв. инст. платины, в. 3, 37 (1931).
- <sup>7</sup> И. И. Черняев, Н. В. Вальденберг, Изв. инст. платины, в. 1, 21 (1933).

М. ВАЛОУХ и И. Б. БОРОВСКИЙ

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА С СОТОВОЙ СУБСТРУКТУРОЙ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 10 VII 1958)

Как показал ряд исследований<sup>(1)</sup>, многие из монокристаллов металлов, полученных путем кристаллизации из расплава, характеризуются различными формами субструктуры. Одной из распространенных форм субструктуры металлических монокристаллов, возникающих при средних скоростях роста и градиента температуры, является призматическая. В поперечном сечении призматические волокна субструктуры, пронизывающие монокристалл в направлении роста, имеют вид пчелиных сот.

Качественное теоретическое объяснение возникновения субструктуры дано в работе<sup>(2)</sup>, в которой возникновение субструктуры связывается с наличием примесей в металлах. В неравновесном процессе кристаллизации примеси вызывают образование зоны концентрационного переохлаждения в слое расплава, примыкающего к границе двух фаз (жидкость—твердое тело). В этой зоне легко возникает спонтанная кристаллизация металла в виде микроскопических зародышей, расположенных статистически, без какой-либо преимущественной ориентации на плоскости раздела. Вследствие концентрационного градиента вблизи микроскопических зародышей происходит диффузия примесных атомов, приводящая к неравномерному распределению этих примесных атомов в образующейся субструктуре. При общем рассмотрении диаграммы состояний основной металл—примесный металл непосредственно следует, что когда примесь повышает точку плавления металла, концентрация примеси должна увеличиваться в центре волокон субструктуры. В случае, когда примесь вызывает понижение точки плавления, содержание примеси должно возрастать на границах волокон субструктуры. Размеры «ячеек» субструктуры определяются «сферой действия» первоначальных микроскопических зародышей. Последняя, свою очередь, зависит от скорости выращивания монокристалла, градиента температуры, относительной скорости диффузии и растворного обмена.

Впервые повышение содержания примесных атомов по границам волокон субструктуры было установлено с помощью радиографического метода при исследовании субструктуры у монокристаллов свинца с примесью сурьмы (с помощью активного изотопа  $\text{Sb}^{124}$ ). Предсказываемого из общих теоретических соображений уменьшения концентрации примесей по границам волокон субструктур экспериментально обнаружено не было. Целью настоящей работы являлось исследование распределения примеси (меди) по элементам субструктуры монокристалла цинка.

Методом Чокральского был получен монокристалл цинка с примесью 0,7 % меди\*. Скорость вытягивания монокристалла из расплава составляла 10 мм/мин, температурный градиент около 20°/см. Количество примесей прочих элементов было менее 0,01 %. Полученный цилиндрический монокристалл был отшлифован перпендикулярно к оси. Картина волокнистой сотовой структуры была выявлена после химической полировки (рис. 1).

\* Монокристалл был получен в Физическом институте Карлова университета в Праге.

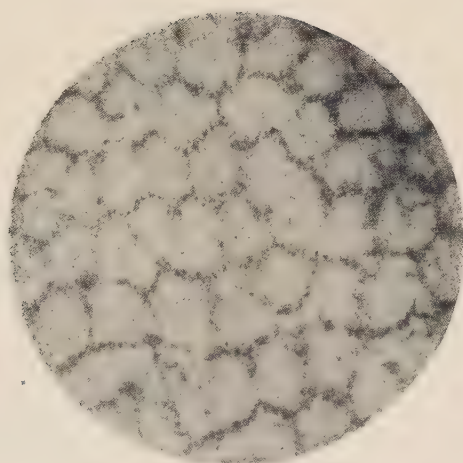
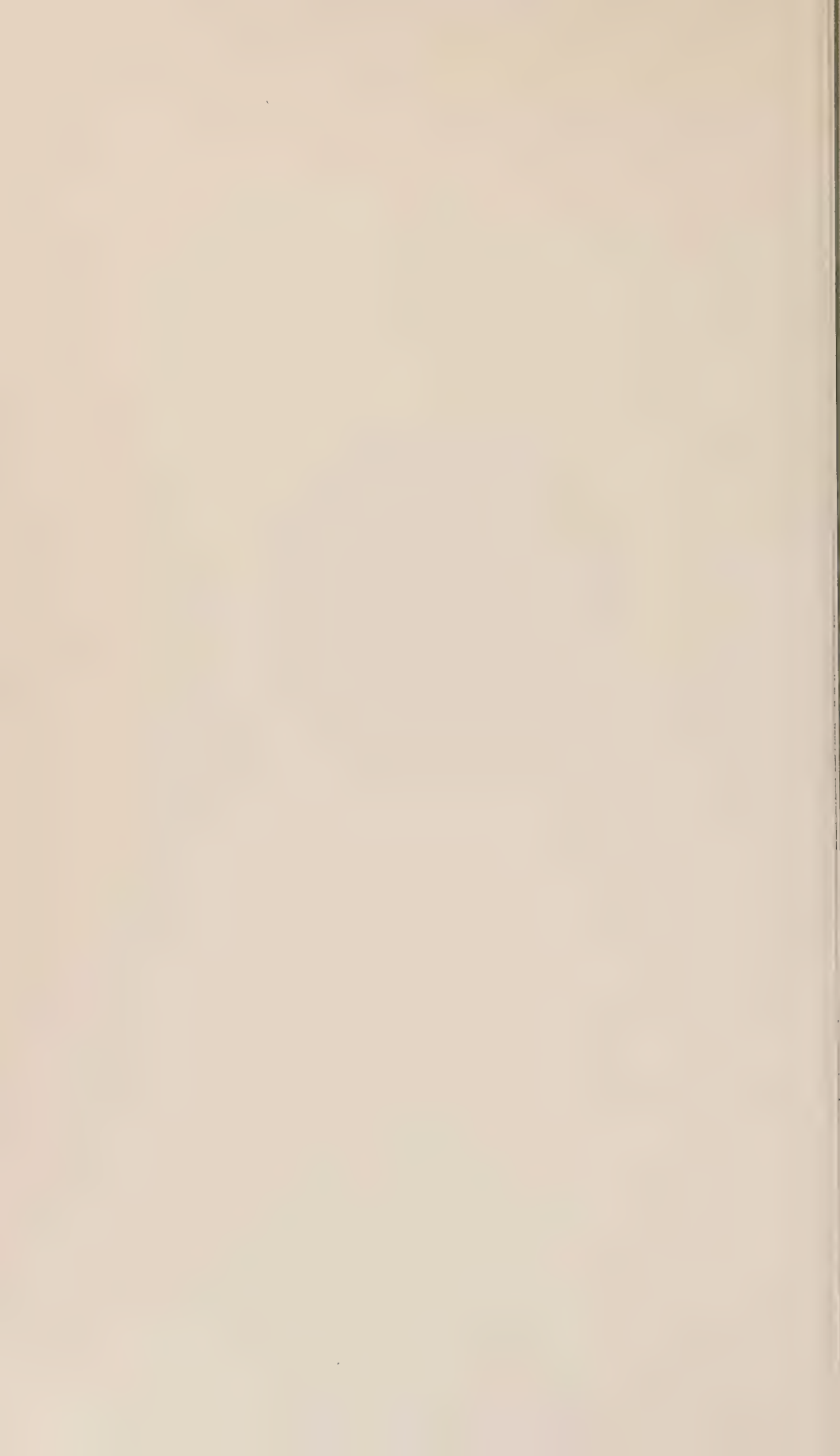


Рис. 1. Микроструктура монокристалла цинка  
+ 5% меди после травления



распределение меди по элементам субструктуры монокристалла цинка было изучено рентгеноспектральным методом исследования химического состава в микрообъемах сплавов <sup>(3)</sup> на установке РСАШ-2 <sup>(4)</sup>.

На рис. 2 представлены концентрационные кривые распределения меди по элементам субструктуры. На рисунке видно резкое возрастание содержания меди при переходе от границы к центру волокна (ячейки). Количественный анализ показал, что содержание меди в центре равно 0,7%, а на границе 0,4%.

Полученные результаты убедительно подтверждают общую теорию, что примесь, повышающая точку плавления металла, концентрируется в центре ячеек субструктуры и что рентгеноспектральный метод исследования химического состава вещества в микрообъеме может быть использован для изучения этого интересного явления.

В заключение авторы выражают благодарность Л. Е. Лосевой за исследование распределения меди на установке РСАШ-2 и М. Бочаку и П. Краотвилу за приготовление монокристаллов цинка.

Пражский университет  
Кафедра физики металлов

Поступило  
7 VII 1958

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

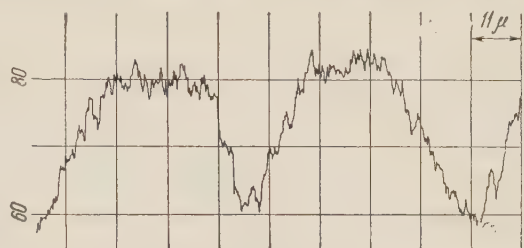


Рис. 2. Распределение меди по шлифу монокристалла цинка + 0,5% меди

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. J. B u e r g e r, Zs. Krist., 89, 242 (1934); B. C h a l m e r s, Proc. Roy. Soc., A, 75, 100 (1940); R. B. P o n d, S. W. K e s s l e r, J. Metals, 3, 1156 (1951). <sup>2</sup> J. W. R u t t e r, B. C h a l m e r s, Canad. J. Phys., 31, 15 (1953). <sup>3</sup> И. Б. Б о р о в с к и й, Сборн. проблемы металлургии, Академику И. П. Бардину к 70-летию, Изд. АН СССР, 1953, стр. 35. <sup>4</sup> И. Б. Б о р о в с к и й, Н. П. И л ь и н, Зав. лаб., № 10 (1957).

В. М. ГЛАЗОВ и А. А. ВЕРТМАН

## О ПОВЕДЕНИИ АНТИМОНИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 VII 1958)

Целью настоящей работы являлось исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости антимонидов алюминия, галлия и индия в жидком состоянии и сопоставление полученных данных некоторыми их термодинамическими и кинетическими свойствами. Исследование этих соединений в расплавленном состоянии имеет практическое значение, так как основные этапы технологии их получения для использования в качестве полупроводников (очистка кристаллизационными методами и получение монокристаллов) связаны с жидким состоянием. Исследование свойств расплавов соединений представляет интерес также и для теории жидкого состояния, так как до настоящего времени нельзя считать выясненным вопрос о том, что представляют собой в структурном отношении расплавы интерметаллических соединений и чем определяется расположение атомов в жидком состоянии: структурой чистых компонентов или структурой твердого сплава <sup>(1)</sup>.

Сделать определенные выводы о строении жидкости можно на основании сопоставления различных физико-химических свойств, которые связаны друг с другом, поскольку все они, в конечном итоге, зависят от одной основной причины — состояния электронов в расплаве. В этой связи имеет смысл установить зависимости между различными свойствами жидкости.

Магнитная восприимчивость является весьма чувствительной характеристикой, реагирующей на малейшие изменения состояния электронов (или даже части от общего числа электронов) в расплаве, и поэтому в данном случае она может оказаться особенно полезной.

Исследование магнитной восприимчивости в зависимости от состава в жидком состоянии в системах с интерметаллическими соединениями позволило установить факт химического взаимодействия между компонентами в жидком состоянии (ординате химического соединения соответствующего выраженный минимум).

У рассматриваемых в данной работе соединений ранее была исследована температурная зависимость электропроводности, плотности и вязкости <sup>(3, 4)</sup>. Было показано также <sup>(4)</sup>, что линии ликвидуса в системах алюминий — сурьма, галлий — сурьма и индий — сурьма имеют сингулярный максимум, что свидетельствует об устойчивости этих соединений при плавлении. Кривые температурной зависимости электропроводности и плотности в жидком состоянии имеют плавный ход <sup>(3)</sup>. При исследовании температурной зависимости вязкости было обнаружено отклонение от регулярного хода кривых при определенном перегреве, что было связано с началом заметной диссоциации соединений в жидком состоянии. Кроме того, при исследовании зависимости свободной энергии активации вязкого течения расплавов антимонидов алюминия, галлия и индия <sup>(5)</sup> был отмечен аномальный по сравнению с типичными металлами ход ее в предкристал-

ационный период, что было связано с определенными изменениями структуры ближнего порядка в этих расплавах.

Все указанные <sup>(4,5)</sup> изменения, очевидно, связаны с соответствующими существенными изменениями состояния электронов в расплавах антионидов алюминия, галлия и индия. В связи с этим было решено детально исследовать температурную зависимость их магнитной восприимчивости в жидком состоянии.

В качестве исходных материалов были использованы заранее синтезированные и очищенные методами зонной перекристаллизации и вытягивания соединения AlSb, GaSb и InSb. Образцы антимонидов галлия и индия помещали в эвакуированные кварцевые ампулы. Соединение Al Sb помещалось в корундовый тигелек, который, в свою очередь, помещался в эвакуи-

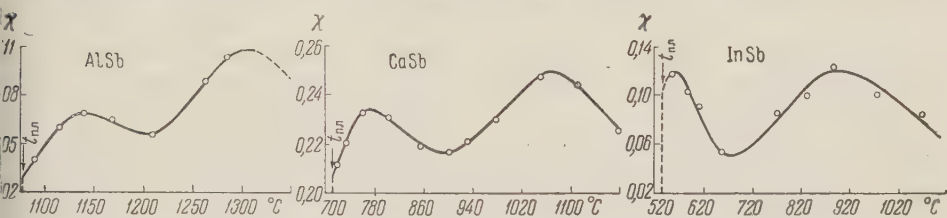


рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости (в относительных единицах) от температуры для соединений AlSb, GaSb, InSb

рованную кварцевую оболочку. Определение магнитной восприимчивости производилось по методу Фарадея на установке, подробно описанной в <sup>(6)</sup>. Значения магнитной восприимчивости принимались средние из трех замеров. Средняя ошибка при взвешивании составляет  $\pm 0,2$  мг. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Как следует из приведенных графиков, температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений AlSb, GaSb и InSb в жидком состоянии по форме сходны. Это указывает на то, что при нагреве всех трех соединений в них протекают одинаковые или очень близкие по природе процессы.

На кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры можно наметить четыре участка. Вначале при нагреве расплавов от температуры плавления магнитная восприимчивость растет и достигает максимума, а затем падает. При дальнейшем нагревании магнитная восприимчивость вновь растет, снова достигает максимума и снова падает.

При сопоставлении полученных данных с результатами исследований температурной зависимости вязкости <sup>(4)</sup> и свободной энергии активации вязкого течения <sup>(5)</sup> антимонидов алюминия, галлия и индия обращает на себя внимание следующее:

1) Первый максимум (начиная от  $t_{\text{пл}}$ ) на кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры для этих веществ довольно точно совпадает с минимумом на кривой температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения, наличие которого было связано с перестройкой структуры ближнего порядка, сопровождающейся соответствующим изменением числа атомов в первой координационной сфере <sup>(5)</sup>.

2) Минимум на кривой магнитной восприимчивости при дальнейшем нагревании расплавов соединений соответствует примерно тем же температурам, для которых наблюдаются отклонения от регулярного хода кривых температурной зависимости вязкости. Эти отклонения, по-видимому, связаны началом заметной диссоциации химических соединений AlSb, GaSb и InSb в жидком состоянии <sup>(4)</sup>.

Таким образом, опираясь на полученные результаты и результаты ранее выполненных работ, можно представить следующую вероятную картину поведения рассматриваемых соединений в жидком состоянии <sup>(1)</sup>.

При температуре плавления расплавы соединений обладают такой же структурой ближнего порядка, как и в твердом состоянии. С увеличением температуры координационное число увеличивается (это соответствует росту магнитной восприимчивости расплавов соединений, приближаясь при некоторой температуре к плотной упаковке. Аналогичный вывод относительно изменений в жидком состоянии у элементов, обладающих рыхлой структурой в твердом состоянии, был сделан в работе на основании электронографических исследований жидких пленок олова и висмута. Температуре, при которой достигается относительно плотная упаковка в жидкости, отвечает первый максимум на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости и минимум на кривых температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения<sup>(5)</sup>).

При дальнейшем нагревании до определенного предела в расплавах соединений AlSb, GaSb и InSb не происходит никаких изменений, кроме тех, которые сопровождают нагрев любой жидкости (ослабление сил межатомного взаимодействия, увеличение межатомных расстояний, увеличение числа вакансий и т. д.). В этом температурном интервале жидком состоянии химическое соединение относительно устойчиво. Это свидетельствует также наличие сингулярных экстремумов (минимум электропроводности и максимум вязкости) на изотермах состав — свойства соответствующих этому температурному интервалу. На этом участке свойства меняются монотонно: магнитная восприимчивость и вязкость плавно уменьшаются, свободная энергия активации вязкого течения линейно возрастает. По достижении определенной температуры, которая определяется индивидуальными свойствами соединения, последние начинают интенсивно диссоциировать (этим температурам отвечает минимум на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости и отклонения от регулярного хода на кривых температурной зависимости вязкости их расплавов).

При дальнейшем нагреве степень диссоциации увеличивается и в связи с этим магнитная восприимчивость растет. По достижении каких-либо определенных значительных степеней диссоциации температурный фактор оказывается преобладающим, в связи с чем магнитная восприимчивость вновь начинает падать.

Таким образом, на основании изучения и сопоставления различных физико-химических свойств расплавов антимонидов алюминия, галлия и индия можно составить представление об их поведении в жидком состоянии. Полученные сведения о поведении этих соединений в расплавленном состоянии следует учесть при синтезе и очистке их кристаллизационными методами, а также при получении монокристаллов с более совершенной структурой.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
28 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Киев, 1956, стр. 24.  
<sup>2</sup> К. Honda, H. Endo, J. Inst. Metals, **37**, 37 (1927). <sup>3</sup> Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, ЖТФ, **22**, в. 8, 1281 (1952). <sup>4</sup> В. М. Глазов, Д. А. Петров, ИАН СССР, ОТН, № 4 (1958). <sup>5</sup> Д. А. Петров, В. М. Глазов, ДАН, **120**, № 2 (1958). <sup>6</sup> А. А. Вертман, А. М. Самарин, Зав. лаб., № 3 (1958). <sup>7</sup> А. Н. Бублик, А. Г. Бунтарь, Кристаллография, **3**, в. 1 (1958).

Г. И. ЗЕЛЬЦЕР и А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ

## К ТЕОРИИ ФЛУКТУАЦИЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ЯДЕРНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 25 VI 1958)

Образование скрытого изображения в кристаллах фотографической эмульсии неизбежно носит статистический характер. Это, в частности, относится к случаю, когда причиной образования скрытого изображения является прохождение через эмульсию ионизирующей частицы. При этом флуктуациям подвержены как ионизирующее действие частиц, так и свойства эмульсионных кристаллов. Попытка построить теорию флуктуаций ионизации в эмульсии, состоящей из тождественных кристаллов (или нескольких групп, в пределах каждой из которых все кристаллы тождественны), предпринятая К. С. Богомоловым <sup>(1,2)</sup>, оказалась неудачной, так как привела к результатам, противоречащим опыту <sup>(3)</sup>. Более того, неудачи этой теории показывают, что флуктуации ионизации, даже для релятивистских частиц, вообще играют малую роль, и наблюдаемые на опыте флуктуации средней плотности следов частиц в эмульсии скорее следует отнести за счет флуктуаций чувствительности отдельных кристаллов. Соответствующий вариант теории излагается ниже.

Будем выражать чувствительность кристаллов числом  $n$  атомов Ag, которые нужно образовать в кристалле, чтобы сделать его проявляемым. Любая сенсibilизация эмульсии по отношению к определенным ионизирующим частицам уменьшает  $n$ , а флуктуации чувствительности являются одновременно флуктуациями  $n$ . Пусть до сенсibilизации эмульсии проявленный след частицы имел плотность  $\nu_n (\geq 0)$  зерен на единицу длины следа, а после сенсibilизации  $\nu_c (> \nu_n)$ . Отсюда можно найти <sup>(4,5)</sup> уменьшение  $(\Delta n)$  числа  $n$  электронов, образованных частицей в отдельном кристалле и суммарно во всех кристаллах, задетых ею на некотором участке следа; необходимое для расчета число  $\nu_0$  кристаллов, лежащих на единице пути частицы, дается формулой Жданова. Итак, для сообщения кристаллам проявляемости после сенсibilизации потребовалось на единице пути образовать на  $\nu_0 \Delta n$  электронов меньше. Если не учитывать потери электронов, т. е. считать, что каждый образовавшийся электрон привел в конечном счете к образованию атома Ag, то можно сказать, что потребовалось образовать на  $\nu_0 \Delta n$  атомов Ag меньше.

Таким образом, действие сенсibilизатора можно рассматривать как эквивалентное образованию  $\nu_0 \Delta n$  атомов Ag без экспонирования (при восстановительной сенсibilизации, например триэтаноламином, эти атомы действительно образуются). Исключая из рассмотрения часть  $\nu_n / \nu_0$  кристаллов, которые стали бы проявляемыми и до сенсibilизации, мы должны теперь рассмотреть распределение этих  $\nu_0 (1 = \nu_n / \nu_0) \Delta n$  атомов Ag по  $\nu_0 - \nu_n$  кристаллам. Если бы они распределились равномерно, проявляемыми стали бы либо все  $\nu_0 - \nu_n$  кристаллов, либо ни один из них; вследствие же флуктуаций проявляемость приобрели только те  $\nu_c - \nu_n$  кристаллов, в которых образовалось достаточное число атомов Ag. Чтобы путем сравнения с опытом определить, какое число атомов Ag (считая их сосредоточенными на одном центре) является достаточным для проявляемости, надо иметь решение следующей задачи: при произвольном распределении  $r$  не-

различимых шаров (атомов Ag) по  $s$  ящикам (кристаллам) какую, в среднем, долю от общего числа ящиков составляют ящики, содержащие не менее некоторого числа шаров?

Обозначим долю ящиков, содержащих не менее  $i$  шаров, через  $\alpha_i$ . Тогда значения  $\alpha_i$ , как можно показать, даются формулой

$$\alpha_i = \frac{\binom{s+r-i-1}{r-i}}{\binom{s+r-1}{r}}, \quad (1a)$$

где символ  $\binom{a}{b}$  обозначает биномиальный коэффициент  $C_a^b$ . Поскольку в данных, используемых в нашей задаче,  $r$  и  $s$  отнесены к единице длины следа, выбор которой произволен, следует заменить величины  $\alpha_i$  их асимптотическими значениями при  $r, s \rightarrow \infty$ ,  $r/s = \lambda = \text{const}$ . Легко видеть, что при этом

$$\alpha_i^* = \left( \frac{\lambda}{1+\lambda} \right)^i. \quad (1b)$$

Из формул (1) вычисляется доля ящиков, содержащих точно  $i$  шаров

$$\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_{i+1} = \frac{\binom{s+r-i-2}{r-i}}{\binom{s+r-1}{r}}, \quad (2a)$$

а также ее асимптотическое значение

$$\Delta\alpha_i = \frac{\lambda^i}{(1+\lambda)^{i+1}} = \frac{\alpha_{i+1}^*}{\lambda}. \quad (2b)$$

Формулы (2) выражают распределение кристаллов по чувствительности, причем вследствие неразличимости шаров оно является геометрическим (см., например, (8)), а не пуассоновским.

Если каждый кристалл имеет  $N$  центров чувствительности, на каждом из которых могут образовываться группы атомов Ag, то при распределении атомов по отдельным центрам необходимо учитывать, что наличие групп атомов Ag на одном из центров бесполезно, если другой центр в том же кристалле уже содержит такую группу. Поэтому необходимо рассмотреть распределение  $r$  шаров по  $s$  группам ящиков (из  $N$  штук каждая), при котором хотя бы один из ящиков каждой группы содержит не менее  $i$  шаров. Доля групп ящиков, удовлетворяющих поставленному условию, дается следующей формулой (приводим только асимптотическое значение), переходящей в (1b) при  $N = 1$ :

$$\alpha_i(N) = \left( \frac{\lambda}{1+\lambda} \right)^{N(i-1)+1} + \frac{1}{\lambda} \sum_{l=i}^{N(i-1)} \left( \frac{\lambda}{1+\lambda} \right)^{l+1} W_{li}, \quad (3)$$

где

$$W_{li} = \sum_{k=1}^N (-1)^{k-1} \frac{\binom{N}{k} \binom{N+l-ik-1}{l-ik}}{\binom{N+l-1}{l}}.$$

Здесь первое слагаемое учитывает те кристаллы, в которых число атомов достаточно велико, чтобы хотя бы один центр обязательно имел не менее  $i$  атомов Ag, а второе слагаемое учитывает те кристаллы, где группа из  $i$  и более атомов на одном центре возможна, но не обязательна, причем  $W_{li}$  является вероятностью образования такой группы.

Прежде чем привести результаты сравнения полученных формул с опытными данными, отметим, что эти формулы не содержат ни одного произвольного параметра. Поэтому достигнутая степень согласия с опытом, которая будет сейчас продемонстрирована, сама по себе более важна для принципиального подтверждения нашей модели, чем улучшение этого согласия путем введения различных полуэмпирических коэффициентов.

Формулы (1) можно применить к особо мелкозернистой эмульсии Перфилова (7). Кристаллы этой эмульсии имеют заведомо только по одному

центру чувствительности каждый (если вообще имеют таковой), а потери электронов в них пренебрежимо малы, поскольку диаметр кристаллов ( $\sim 0,08 \mu$ ) не превышает длины свободного пробега электронов в кристаллах. Эта эмульсия в процессе созревания доводится до умеренной релятивистской чувствительности (плотность следа  $v_n \approx 25 - 30$  зерен на  $100 \mu$  следа), а затем дополнительно сенсibiliзируется триэтаноламином, чем достигается плотность следа  $v_c$  до 60 зерен на  $100 \mu$ . Вторая сенсibiliзация, как легко подсчитать (принимая  $v_0 - 870$  зерен на  $100 \mu$  <sup>(7)</sup>), приводит к уменьшению числа электронов (а значит и атомов Ag, поскольку потери электронов ничтожны) всего на  $\Delta n = 0,16$ . Этот результат при отсутствии флуктуаций был бы физически бессмысленным; однако при произвольном распределении  $v_0 (1 - v_n/v_0) \Delta n \approx 140$  атомов Ag по  $v_0 - v_n \approx 840$  кристаллам ( $\lambda = 1/6$ ) имеется  $\alpha_1 = 14\%$  кристаллов, получивших хотя бы один атом Ag, и  $\alpha_2 = 2\%$  кристаллов, получивших не менее двух атомов. Последнее довольно близко к приросту плотности следа на опыте ( $\sim 3\%$  от  $v_0$ ) и показывает, что результатом действия триэтанолamina является группа по меньшей мере из двух атомов, т. е. субцентр, как это следует и из других данных <sup>(3,8)</sup>.

Формулы (1) применимы также к приросту вуали при вторичной сенсibiliзации той же эмульсии. Он составляет около  $2-4$  зерен на  $1000 \mu^3$ , т. е. около  $10^{-6}$  от общего числа кристаллов. При  $\lambda = 1/6$  такую долю составляют кристаллы, для которых  $i = 7$ , т. е. получившие 7 и более атомов Ag; поскольку они проявились без экспонирования, то минимальный размер центра проявления составляет для данной эмульсии 7 атомов, в хорошем согласии с данными для других релятивистских эмульсий <sup>(9)</sup>.

К более крупнозернистой эмульсии Р-НИКФИ ( $\bar{d} = 0,28 \mu$ ) следует применить формулу (3), так как электронномикроскопическим методом <sup>(10)</sup> установлено, что ее кристаллы имеют обычно  $2-3$  центра чувствительности. Добавочная сенсibiliзация триэтаноламином повышает плотность релятивистских следов в этой эмульсии с  $30-35$  до  $60-80$ , а в отдельных случаях — до 100 зерен на  $100 \mu$  (последнее достижимо лишь при одновременном значительном росте вуали) <sup>(11)</sup>. Принимая  $v_0$  равным  $\sim 300$  зерен на  $100 \mu$  <sup>(1,2)</sup>,  $v_n = 30$ ,  $v_c = 60 - 80$ , имеем  $r = 500 - 800$ ,  $s = 270$ ,  $\lambda = 2 - 3$ . Тогда прирост плотности  $\sim 10 - 20\%$  от  $v_0$ , наблюдаемый на опыте, соответствует  $i \approx 4-5$ , что по крайней мере вдвое больше, чем  $i$  для эмульсии Перфилова. Это, однако, станет легко понятным, если учесть, что в более крупных кристаллах потери электронов велики, составляя не менее  $50\%$ . Тогда число атомов Ag на центре уже не есть  $i$  и составляет всего  $\sim 2$ , т. е. и здесь образуются субцентры. Прирост вуали составляет  $\sim 2$  зерна на  $1000 \mu^3$  (около  $10^{-4}$  от общего числа кристаллов) при  $v_c = 60 - 80$ ,  $\lambda = 2 - 3$  и быстро увеличивается до  $5-6$  и более зерен на  $1000 \mu^3$  ( $\sim 10^{-3}$  от общего числа кристаллов) при дальнейшем увеличении плотности следа, например до  $v_c = 100$  (при этом  $r = 1100$ ,  $\lambda = 4$ ). Эти данные согласуются с формулой (3) при  $i \approx 8-12$ , что также не противоречит имеющимся опытным данным <sup>(9)</sup>.

Поступило  
21 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. С. Богомолов, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1, 401 (1956).  
К. С. Богомолов, там же, 2, 161 (1957). <sup>3</sup> А. П. Жданов, А. Л. Картужанский, Л. И. Шур, там же, 3, 139 (1958). <sup>4</sup> А. П. Жданов, Л. И. Шур, Приборы техн. эксп., № 4, 29 (1957). <sup>5</sup> А. Л. Картужанский, ДАН, 114, 1199 (1957).  
В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, ИЛ, 1952, стр. 67.  
Н. А. Перфилов, Н. Р. Новикова, Е. И. Прокофьева, Доклад на конф. Объед. инст. ядерн. иссл., Дубна, февр. 1957; см. также Атомн. энергия, 4, 45 (1958).  
А. П. Жданов, А. Л. Картужанский, И. В. Рыжкова, Л. И. Шур, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 3, № 4 (1958). <sup>9</sup> А. Л. Картужанский, там же, 3, 81 (1958). <sup>10</sup> А. Л. Картужанский, там же, 3, 16 (1958).  
А. П. Жданов, А. Л. Картужанский, И. В. Рыжкова, Л. И. Шур, там же, 3, 53 (1958).

Н. Н. КАВТАРАДЗЕ

# О ЗАВИСИМОСТИ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ ОТ СТРУКТУРЫ ИХ ОБРАЗЦОВ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 7 VII 1958)

В связи с ростом числа фактов, свидетельствующих о глубокой связи каталитической активности металлов с их хемосорбционной способностью, а также в связи с установлением<sup>(8)</sup> примерной постоянной удельной каталитической активности тел при их одинаковом химическом составе возникла необходимость дать экспериментальное обоснование постоянства удельной хемосорбционной способности веществ (т. е. величины адсорбции на единицу поверхности) при постоянстве состава. С точки зрения современного понимания природы катализа и из учета закона действующих масс постоянство удельной каталитической активности тел может иметь место, если существует постоянство их удельной хемосорбционной способности.

Имеющиеся экспериментальные данные<sup>(1-4)</sup> позволяют утверждать, что в ряде случаев удельная хемосорбционная способность тел, в частности металлов, постоянна и не зависит от их геометрической структуры.

Как известно, структура слоев металлов по мере конденсации их частиц изменяется<sup>(5,6)</sup>: вначале возникает некоторое число зародышевых частиц — островков явно или скрыто кристаллических гранул, разделенных свободными промежутками. Частицы Ag, Au, Cu имеют сферическую форму, а Zn, Cd — правильную кристаллическую форму и более крупные размеры (до 200 Å). Увеличение количества металла в слое приводит к развитию слоя за счет роста и слияния первоначально возникших частиц (новых центров кристаллизации не образуется), постепенному уменьшению пористости и к образованию сплошного слоя. Дальнейшая конденсация металла ведет к увеличению толщины слоя и изменению его рельефа.

Таблица 1

Адсорбция  $H_2$  при  $-195^\circ$  на слоях Ni, конденсированных при  $-78^\circ$

| $N_0 N_2$ , п.п. | $q$   | $h$ , Å | $N_a \cdot 10^{16}$ | $N_m \cdot 10^{16}$ | $N_\Sigma \cdot 10^{16}$ | $N_m$ , % от $N_\Sigma$ |
|------------------|-------|---------|---------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1                | 0,595 | 32      | 23,4                | 0,87                | 24,3                     | 3,5                     |
| 2                | 2,62  | 141     | 56,8                | 2,33                | 59,1                     | 3,9                     |
| 3                | 3,70  | 198     | 71,8                | 2,7                 | 74,5                     | 3,6                     |
| 4                | 4,41  | 236     | 94,1                | 4,56                | 98,7                     | 4,6                     |
| 5                | 7,2   | 386     | 115,8               | 4,62                | 120,4                    | 3,8                     |
| 6                | 8,28  | 440     | 124,1               | 4,62                | 128,7                    | 3,5                     |

Примечание.  $q$  — вес слоя в мг;  $h$  — средняя толщина;  $N_a$  — число молекул  $H_2$ , необратимо хемосорбированных на Ni, и  $N_m$  — обратимо хемосорбированных при  $P = 2 \cdot 10^{-2}$  мм;  $N_\Sigma$  — суммарная адсорбция водорода ( $N_\Sigma = N_a + N_m$ ).

Результаты измерения адсорбции водорода на слоях никеля в различных стадиях их развития, приведенные в таол. 1 и на рис. 1, показывают, что при описанных изменениях структуры и увеличении количества металла в слое происходит рост его хемосорбционной способности и одновременно этим пропорциональное увеличение прочной части адсорбции, т. е. атомарной хемосорбции и слабой, обратимой части адсорбции, т. е. молекулярной хемосорбции. Из табл. 1 видно, что отношение между молекулярной и атомарной хемосорбцией остается практически постоянным, т. е. изменение структуры не сказывается на качественной стороне явления.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие влияние прогрева слоя никеля, т. е. рекристаллизации, на адсорбцию водорода. Как видим, и в этом случае изменение структуры слоя практически не сказывается на качественной стороне явления.

Остается выяснить, с чем связано увеличение хемосорбционной способности слоев по отношению к водороду по мере их роста и изменения их структуры. На этот вопрос позволяют дать ответ данные измерения площади поверхности слоев никеля адсорбцией криптона при  $-195^{\circ}$  и результаты сопоставления полученных величин с количеством водорода, адсорбированным на тех же слоях при той же температуре. Данные табл. 3 позволяют

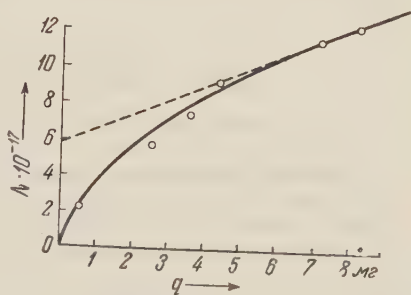


Рис. 1. Зависимость площади поверхности слоев никеля, конденсированных при  $-78^{\circ}$ , от количества металла в слое

Таблица 2

Влияние прогрева слоя никеля в течение 30 мин. на величину адсорбции и на соотношение между необратимой ( $N_a$  молекул) и обратимой ( $N_m$  молекул) адсорбцией водорода в процентах от суммарной адсорбции  $N_{\Sigma}$

| № п. п. | $T_k, ^{\circ}\text{C}$ | $T_p, ^{\circ}\text{C}$ | $h, \text{\AA}$ | $N_a \cdot 10^{18}$ | $N_m \cdot 10^{18}$ | $\frac{N_m}{N_{\Sigma}}, \%$ |
|---------|-------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| 1       | $-78$                   | $-78$                   | 440             | 124                 | 4,62                | 3,6                          |
| 2       | $-78$                   | $-78$                   | 386             | 116                 | 4,65                | 3,8                          |
| 3       | 0                       | 200                     | 1350            | 14,8                | 0,3—0,4             | 2—3                          |
| 4       | 0                       | 0                       | 1457            | 37,2                | 0,6—0,7             | 2                            |

Примечание.  $T_k$  — температура конденсации;  $T_p$  — температура прогрева в течение 30 мин.

тверждать, что водород, хемосорбированный при  $-195^{\circ}$ , практически полностью (97—98%) заполняет поверхность атомарным слоем, т. е. что количество хемосорбированного водорода определяет величину поверхности слоя никеля. Из этого следует, что увеличение хемосорбционной способности слоя металла по мере его роста и изменения структуры связано с сопровождающим эти процессы увеличением суммарной поверхности. Это заключение подтверждается и данными Портера и Томпкинса (7), полученными при изучении слоев железа. Величина же хемосорбции  $\text{H}_2$ , отнесенная к единице поверхности, т. е. удельная хемосорбционная способность, остается постоянной.

Изложенные данные и их обсуждение приводят к выводу, что изменение структуры слоев никеля и т. п. металлов во время конденсации или в ре-

Таблица 3

Адсорбция  $H_2$  и  $Kr$  на одном и том же слое никеля при  $-195^\circ$ 

| № п. п. | $\tau$ | $h, \text{\AA}$ | $N_{H_2} \cdot 10^{18}$ | $N_{Kr} \cdot 10^{18}$ | $S_{Kr}$ | $\sigma_{H_2} \cdot 10^{-18}, \text{см}^2$ | $\sigma_H \cdot 10^{-18}, \text{см}^2$ |
|---------|--------|-----------------|-------------------------|------------------------|----------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1       | 30     | 1500            | 11,6                    | 9,71                   | 180      | 15,5                                       | 7,7                                    |
| 2       | 15     | 1838            | 14,2                    | 11,6                   | 215      | 15,1                                       | 7,5                                    |
| 3       | 30     | 2535            | 14,5                    | 11,8                   | 219      | 15,0                                       | 7,5                                    |

Примечание.  $\tau$ —время прогрева слоя, в минутах;  $h$ —средняя толщина слоя,  $N_{H_2}$ —число молекул адсорбированного водорода;  $N_{Kr}$ —число атомов криптона, заполняющих поверхность никеля (рассчитано по БЭТ и уравнению Лэнгмюра);  $S_{Kr}$ —площадь слоя в  $\text{см}^2$ , рассчитанная по адсорбции криптона ( $\sigma_{Kr}$  принята равной  $18,5 \text{ \AA}^2$ );  $\sigma_{H_2}$  и  $\sigma_H$ —элементарные площадки, приходящиеся на молекулу или на атом водорода, согласно вычисленной площади.

зультате прогрева (рекристаллизация) практически не оказывает ни качественного, ни количественного влияния на их удельную хемосорбционную способность. Постоянство удельной хемосорбционной способности у ряда металлов и, возможно, других веществ при постоянстве их химического состава является причиной примерного постоянства удельной каталитической активности (<sup>8</sup>).

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
4 VII 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Кавтарадзе, Матер. Всесоюз. совещ. по гетерогенному катализу 1953 г., М., 1955, стр. 150. <sup>2</sup> Н. Н. Кавтарадзе, Электронные явления в катализе и адсорбции, Изд. АН СССР, 1955, стр. 235. <sup>3</sup> Н. Н. Кавтарадзе, Сборн. тр. конференц. по адсорбции, посвящен. 200-летию МГУ им. М. В. Ломоносова, М., 1957, стр. 73. <sup>4</sup> Н. Н. Кавтарадзе, ДАН, **114**, № 4, 822 (1957). <sup>5</sup> R. S. Sennett, G. D. Scott, Opt. Soc. Am., **40**, № 5, 203 (1950). <sup>6</sup> R. S. Sennett, T. A. McLauchlan, G. D. Scott, Canad. J. Phys., **30**, № 5, 370 (1952). <sup>7</sup> A. S. Porter, F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc., A, **217**, 529 (1953). <sup>8</sup> Г. К. Боресков, Матер. Всесоюз. совещ. по гетерогенному катализу 1953 г., М., 1955, стр. 5.

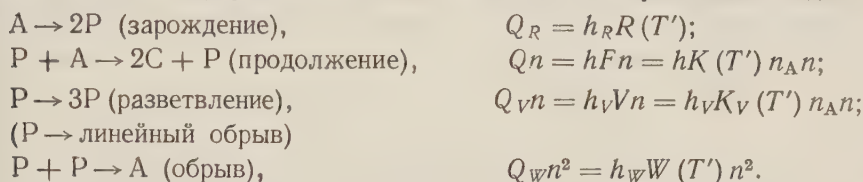
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ЛОВАЧЕВ

**О РОЛИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ  
ПРИ ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 VII 1958)

Цепной механизм реакции разложения А, включающий два активных центра, последовательно реагирующих с А и восстанавливающих друг друга, представлен в виде упрощенной схемы с активным центром одного вида Р (1):



Здесь записаны выражения для скоростей тепловыделения. Здесь  $h_i$  — тепловой эффект;  $K_i$  — константа скорости реакции;  $W$  — константа скорости квадратичного обрыва цепей;  $n_A$  — безразмерная весовая концентрация А;  $n$  — безразмерная весовая концентрация Р. Скорость линейного разветвления или обрыва цепей можно записать как  $K_V n_A n = i K n_A n$ , откуда  $i = V/F = K_V/K$ , где  $i$  — коэффициент разветвления цепей (линейному обрыву цепей отвечает  $i < 0$ ).

При  $\lambda = c_p D_A$  получим для стационарного распространения ламинарного одномерного пламени систему уравнений

$$\lambda p p' - B c p + Q_{\Sigma} n + Q_W (n^2 - n_i^2) - Q_R = 0, \quad (1)$$

$$D p^2 n'' - p (B - D p') n' + R + V n - W (n^2 - n_i^2) = 0, \quad (2)$$

где  $B = u \rho$ ;  $D = \rho D_P$ ;  $Q_{\Sigma} = Q + Q_V$ ;  $T' = T + T_0$ ;  $L_0 = D_m q$ ;  $D_P \sim (T')^2$ ;

$\mu_0 = \left( \frac{T_0}{T_m} \right)^{a-1}$ ;  $p = \frac{dT}{dx}$ ;  $p' = \frac{dp}{dT}$ ;  $n' = \frac{dn}{dT}$ ;  $n'' = \frac{d^2 n}{dT^2}$ ;  $x$  — координата;  $u$  —

скорость потока;  $\rho$  — плотность;  $T'$  — температура (°K);  $D_A$  — коэффициент диффузии А;  $D_P$  — коэффициент диффузии Р;  $\lambda$  — теплопроводность смеси;  $c$  — теплосемкость;  $n_i$  — текущая равновесная концентрация Р.

Индексом нуль будут отмечаться величины в начальном состоянии ( $T' = T_0$ ), индексом г — в конечном состоянии ( $T' = T_r$ ), а индексом  $m$  — состоянии, отвечающем максимальному значению градиента температуры  $= p_m$  ( $T' = T_m$ ). Крайние значения функций скоростей реакций равны нулю, а граничные условия к (1) и (2) совпадают с принятыми в (1).

Концентрацию  $n_m$  при  $T = T_m$  запишем (1) в следующем виде:

$$n_m = t + [R_{pm} + V_m n_m - W_m n_m^2 - B l p_m] N, \quad (3)$$

где  $l = \frac{n_r - n_0}{T_r}$ ;  $t = n_0 + l T_m$ ;  $r = T_m (T_r - T_m)$ ;  $R_p = R + W n_i^2$ ;  $N = \frac{r}{2 D_m p_m^2}$ ;  $T_m = 0,5 T_r$ ;

Определяя  $n_m$  из (3) и подставляя в (1) при  $p = p_m$  и  $p'_m = 0$ , получим при  $B = \eta p_*$  (1), где  $\eta = 4L_0 / \kappa T_m$  и  $\kappa = cD_0 / \lambda_0$ :

$$p_*^6 \gamma_1 A_1 - p_*^4 (\gamma_1^2 A_2 + \gamma_1 A_3 + A_5) - p_*^2 (\gamma_1 A_4 - A_6 - \eta A_7 + A_8) + A_9 = 0, \quad (6)$$

где  $A_1 = 4cL_m^2 f$ ;  $A_2 = (c + lh_w)^2 gr^2$ ;  $A_3 = 2D_m r (c + 2cV_m f - lh_w - 2tlQ_{wm} f - 2ctfW_m)$ ;  $A_4 = r^2 (lQ_{\Sigma m} - cV_m + lV_m h_w - cV_m^2 f)$ ;  $A_5 = 4D_m^2 (t^2 f Q_{wm} + th_w - fQ_{pm})$ ;  $A_6 = 2D_m tr (Q_{\Sigma m} + V_m h_w)$ ;  $A_7 = 2r^2 (lfQ_{wm} R_{pm} + cfW_m R_{pm} - cgQ_{pm} - lfW_m Q_{pm})$ ;  $A_8 = 2D_m r (Q_{pm} + 2tR_{pm} Q_{wm} f - 2tfW_m Q_{pm} + 2fV_m Q_{pm} + h_w R_{pm})$ ;  $A_9 = r^2 (Q_{\Sigma m} R_{pm} + V_m Q_{pm} + V_m h_w R_{pm} + fV_m^2 Q_{pm} + 2fW_m R_{pm} Q_{pm} - fQ_{wm} R_{pm}^2 - gQ_{pm}^2)$ ;  $Q_{pm} = Q_{Rm} + Q_{wm} n_t^2$ ;  $f = h_w / Q_{\Sigma m}$  и  $g = W_m / Q_{\Sigma m}$ .

Определяя  $p_*$  из (4), найдем скорость распространения пламени

$$u_0 = \frac{B}{\rho_0} = \frac{1}{\rho_0} \eta p_*. \quad (7)$$

Если, как прежде (1), пренебречь величиной скорости зарождения т. е. положить  $A_7 = A_8 = A_9 = 0$  (принято также, что  $W_m n_t^2 = 0$ ), то (4) получим для определения  $p_*$

$$p_*^4 \gamma_1 A_1 - p_*^2 (\gamma_1^2 A_2 + \gamma_1 A_3 + A_5) - (\gamma_1 A_4 - A_6) = 0, \quad (8)$$

откуда

$$p_*^2 = \frac{(\gamma_1^2 A_2 + \gamma_1 A_3 + A_5) - [(\gamma_1^2 A_2 + \gamma_1 A_3 + A_5)^2 + 4 \gamma_1 A_1 (\gamma_1 A_4 - A_6)]^{1/2}}{2 \gamma_1 A_1}.$$

Разлагая радикал в (7) в ряд и полагая, что  $A_4 \cong A'_4 = r^2 (lQ_{\Sigma m} - cV_m)$ ,  $A_3 \cong A'_3 = 2D_m r (c + 2cV_m f)$ ,  $A_5 \cong A'_5 = 0$ , получим по (5)

$$u_0 = \varphi \psi \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{n_r Q_{\Sigma m} D_m}{2cT_r} \right)^{1/2} = \varphi \psi \frac{1}{2\rho_0} \left[ n_r \left( K + \frac{h_v}{h} K_v \right)_m (\rho D_P)_m \right]^{1/2},$$

где

$$\varphi = 2 \left[ \frac{2q}{\kappa} \left( 1 - \frac{2q}{\kappa} \right) \right]^{1/2},$$

$$\psi = \left( \frac{1 + \frac{K_{vm}}{K_m} \left[ \frac{h_v}{h} + \frac{\kappa}{(\kappa - 2q)} \frac{h_w}{h} + \frac{2qn_{Am}}{t(\kappa - 2q)} \right]}{1 + \frac{K_{vm}}{K_m} \left[ \frac{h_v}{h} + 2 \frac{h_w}{h} \right] + \frac{2q}{\kappa} \frac{W_m}{K_m}} \right)^{1/2} \quad (10)$$

или

$$\psi \cong \left( \frac{1 + i \frac{2qn_{An}}{t(\kappa - 2q)}}{1 + \frac{2q}{\kappa} \frac{W_m}{K_m}} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Коэффициент  $\varphi$  выражает зависимость  $u_0$  от отношения коэффициента диффузии  $P$ , умноженного на теплоемкость и плотность, к теплопроводности (величина  $\kappa$ ). Однако  $\kappa$  входит и в соотношение для  $\psi$  (10). Влияние скорости квадратичного обрыва цепей зависит от отношения константы  $W$  к константе  $K_n$ . Поэтому очевидно, что влияние квадратичного обрыва цепей будет сказываться тем сильнее при прочих сходных условиях, чем ниже будет температура горения  $T'_r$ , так как при понижении  $T'_r$  убывает  $K_m$  и возрастает  $W_m$ . Уменьшение  $\kappa$  будет увеличивать степень влияния на  $u_0$ . При наличии линейного разветвления цепей влияние  $W$  будет проявляться тем меньше, чем больше будет константа скорости разветвления.

$K_{Vm}$ . Влияние линейного разветвления цепей на  $u_0$  будет тем значительнее, чем меньше будет  $t = n_r/2$  (при снижении  $n_r$  относительно возрастает роль скорости зарождения и разветвления цепей, так как уменьшается диффузионный поток активного центра) и чем меньше будет  $\kappa$  (так как при этом относительно уменьшается количество активных центров, доставляемых зону реакции диффузией).

Влияние линейного обрыва цепей ( $K_V < 0$  или  $i < 0$ ) тем значительнее, чем меньше  $n_r$  при прочих сходных условиях (при снижении  $n_r$  относительно возрастает роль разветвления и обрыва цепей, так как уменьшается диффузионный поток). Это влияние проявляется в основном вследствие изменения второго члена в числителе (10) или (11). Поэтому же уменьшение  $\kappa$  увеличивает степень влияния линейного обрыва цепей на  $u_0$ . Константа  $K_{Vm}$  входит еще в соотношение (8) и снижает  $u_0$ , если  $h_V \neq 0$ .

Для иллюстрации изложенного были выполнены численные расчеты на примерах пламени разложения гидразина, которое уже исследовалось в (1). Все исходные данные были без изменения взяты по (1,2). Дополнительные сходные данные, принятые в настоящих расчетах:  $h_V = 0$ ;  $Q_V = 0$ ;  $Q_\Sigma = Q$ ;  $W = 3 \cdot 10^3$  кал/г;  $h_R = 2 \cdot 10^3$  кал/г. Были вычислены коэффициенты уравнения (4) и было установлено, что  $p_*$ , вычисленное по (4), практически не отличается от  $p_*$ , рассчитанного по (6). Этим доказывается обоснованность сделанного ранее (1) и принятого при получении уравнения (6) допущения о том, что можно пренебрегать скоростью зарождения активных центров, так как диффузией их доставляется значительно больше.

Из сравнения данных для  $i = 0$ ,  $W = 0$  с данными для  $i = 0$ ,  $W \neq 0$  следует, что скорость квадратичного обрыва цепей оказывает весьма малое влияние на  $u_0$  при высоких  $T'_r$  и более значительное при низких  $T'_r$ . Расчет по наиболее приближенным соотношениям (8) и (9) с использованием (10) или (11) дает результаты, близкие к тем, которые получаются по соотношениям (5) и (6). В (1) была сделана оценка величины  $\gamma > 0$ , необходимой для компенсации влияния скорости квадратичного обрыва цепей. Данные табл. 1 подтверждают правильность этой оценки.

Таблица 1

Влияние разветвления и обрыва цепей на скорость распространения пламени  $u_0$  (см/сек) на примере пламени разложения гидразина

|              | Линейное разветвление $i$                             |     |                   |           |                   |           |                                                       |      |                   |           |                   |           |
|--------------|-------------------------------------------------------|-----|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------------------------------------------|------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
|              | 0                                                     | 0   | $5 \cdot 10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1}$ | 0                                                     | 0    | $5 \cdot 10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1}$ |
|              | $W = 0$                                               |     |                   |           |                   |           | $W \neq 0$                                            |      |                   |           |                   |           |
|              | $T'_0 = 300^\circ\text{K}, T'_r = 1950^\circ\text{K}$ |     |                   |           |                   |           | $T'_0 = 300^\circ\text{K}, T'_r = 1280^\circ\text{K}$ |      |                   |           |                   |           |
| по (5) и (6) | 146                                                   | 140 | 144               | 148       | 173               | 202       | 8,58                                                  | 5,10 | 5,45              | 5,79      | 8,05              | 10,2      |
| по (8), (9)  | 146                                                   | 135 | 139               | 142       | 164               | 181       | 8,58                                                  | 5,11 | 5,47              | 5,82      | 8,08              | 10,2      |
| и (10)       |                                                       |     |                   |           |                   |           |                                                       |      |                   |           |                   |           |
| по (8), (9)  | 146                                                   | 137 | 143               | 148       | 186               | 224       | 8,58                                                  | 5,11 | 5,47              | 5,82      | 8,08              | 10,2      |
| и (11)       |                                                       |     |                   |           |                   |           |                                                       |      |                   |           |                   |           |

Из соотношения (8), если  $n_r$  выразить через константу равновесия, следует, что при понижении давления  $P_\Sigma$  будет увеличиваться  $n_r$ , а это приведет к возрастанию  $u_0$ . Для горючих смесей с низкой теплотворностью при понижении  $P_\Sigma$  практически не будет меняться  $T'_r$ , и поэтому в зависимости типа  $u_0 \sim P_\Sigma^k$  значение показателя  $k$ , вычисленное по соотношению (8), будет примерно  $k = -0,25$ . Для бедных углеводородных смесей в за-

висимости от исходного состава может быть  $k < -0,25$ . В горючих смесях со средней и высокой теплотворностью падение  $T'_r$  при понижении  $P_\Sigma$  может частично или полностью компенсировать эффект, обусловленный возрастанием  $n_r$ , и поэтому будет  $k > -0,25$  или  $k = 0$  ( $u_0$  не зависит от  $P_\Sigma$ ). Возможно и понижение  $u_0$  с падением давления ( $k > 0$ ).

Рассмотрим роль коэффициентов  $\varphi$  и  $\psi$ . В смесях с высокими  $T'_r$  при понижении  $P_\Sigma$  будет возрастать  $q$ , а это при  $\kappa > 1$  приведет к увеличению  $\varphi$  (9) и, следовательно, к уменьшению  $k$ . При уменьшении  $P_\Sigma$  второй член в знаменателе (11) будет уменьшаться, так как  $W \sim \rho^3$ , а  $K \sim \rho^2$ . Это приведет к уменьшению  $k$ . Падение  $P_\Sigma$  будет поэтому приводить к более сильному возрастанию  $u_0$  (по сравнению с возрастанием при  $k = -0,25$  в смесях с низкими  $T'_r$  (см. табл. 1). При понижении  $P_\Sigma$  увеличивается  $t = n_r/2$ . Вследствие этого будет уменьшаться влияние линейного обрыва цепей (если  $K_v < 0$  или  $i < 0$ ), что приведет к возрастанию  $\psi$  (уменьшение  $k$ ). Это влияние понижения  $P_\Sigma$  будет более резко выражено в смесях с низкими  $T'_r$  из-за более быстрого возрастания  $n_r$ . Понижение  $P_\Sigma$  поэтому же приведет к снижению влияния линейного разветвления цепей (если  $i > 0$ ) и, следовательно, к снижению  $\psi$  (увеличение  $k$ ).

Зависимость  $u_0$  от  $D_p$  и  $\lambda$  выражается в основном радикалом в (8) коэффициентом  $\varphi$  (9). Из (9) видно, что влияние  $\kappa$  на  $u_0$  может быть различным в зависимости от отношения  $2q/\kappa$ . При уменьшении  $\kappa$  скорость квадратичного обрыва цепей будет оказывать более значительное влияние на  $u_0$ , так как  $\psi$  уменьшится. В этом же направлении будет влиять и линейный обрыв цепей (если  $i < 0$ ). Понижение  $\kappa$  будет приводить к возрастанию роли линейного разветвления цепей (11). Все это связано с тем, что при уменьшении  $\kappa$  относительно снижается количество активных центров, доставляемых в зону реакции диффузией, и поэтому возрастает рождение, разветвления и обрыва цепей.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
4 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. А. Ловачев, ДАН, 120, № 6, 1287 (1958). <sup>2</sup> D. B. Spalding, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, 249, № 957, 1 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ПЧЕЛИН, В. Н. ИЗМАЙЛОВА и К. Т. ОЧУРОВА

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ  
В БЕЛКОВЫХ СИСТЕМАХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 7 VII 1958)

Солюбилизация\* в водных растворах мыл и других поверхностно-активных веществ систематически изучалась в работах (<sup>1-7</sup>) и др., и в настоящее время основные закономерности этого явления установлены.

Белковые вещества, существенно отличаясь по своей химической природе от обычных мыл и являясь высокомолекулярными соединениями, имеют с мылами общее свойство—они обладают поверхностной активностью, а вследствие этого и солюбилизирующей способностью, что впервые экспериментально установлено Д. Л. Талмудом (<sup>8</sup>). В дальнейшем появлялись лишь единичные работы в этом направлении (<sup>9</sup>). Между тем, явление солюбилизации в белковых системах представляет большой интерес как с точки зрения теории строения белка, так и в отношении изучения биологически важных процессов переноса и обмена веществ в живом организме, и поэтому нуждается в систематическом изучении.

Целью данной работы являлось выяснение связи между состоянием (формой) белковых макромолекул в растворе и их способностью солюбилизировать малорастворимые в воде вещества, в частности углеводороды.

В качестве белковой компоненты была взята желатина. Желатина является типичным полиамфолитом, хорошо растворимым в воде и обладающим ярко выраженной поверхностной активностью. Кроме того, желатина в определенных условиях обладает способностью обратимо переходить из фибриллярной формы в глобулярную (<sup>10, 17</sup>).

Желатина предварительно подвергалась очистке с помощью высоковольтного многокамерного электродиализа по методике, разработанной В. А. Каргиным и Т. А. Матвеевой (<sup>11</sup>). Очистка 1% раствора желатины при напряжении в средней камере в 1500 в, во вспомогательных камерах 400 в длилась в среднем 30—40 час. Чистота полученного продукта контролировалась по силе тока в приборе. Сила тока в конце очистки составляла примерно 8—10 ма, что соответствует электропроводности бидистиллата. Кроме того, чистота продукта проверялась путем определения зольности. После очистки зольность равнялась нулю в четвертом знаке. Полуколичественный спектральный анализ после очистки показывал только следы натрия.

В качестве растворяемого вещества был выбран бензол, который тщательно очищался по общепринятой методике (<sup>12</sup>). Для приготовления белковых растворов всегда применялась дважды перегнанная вода.

Количественное измерение эффекта солюбилизации производилось рефрактометрическим методом, предложенным и разработанным А. И. Юрженко (<sup>13</sup>). Этот метод основан на том, что с введением углеводорода в раствор поверхностно-активного вещества показатель преломления раствора обычно возрастает вплоть до насыщения его углеводородом и затем становится

\* «Солюбилизацией» принято называть явление, состоящее в самопроизвольном повышении растворимости мало или практически нерастворимых веществ в данном растворителе под влиянием добавок поверхностно-активных веществ.

постоянным. Далее С. С. Воюцким<sup>(7)</sup> было показано, что растворимость жидкостей может быть определена на основе правила аддитивности удельной рефракции. На результатах опытов не сказывалось присутствие капель эмульгированного избытка углеводорода. Для определения показателя преломления использовались рефрактометры типа Аббе и Пульфриха.

Состояние молекул белка в растворе зависит прежде всего от pH среды, поэтому этот фактор был изучен в первую очередь. pH среды изменяли путем добавления HCl или NaOH в интервале от pH 2 до pH 11.

Изоэлектрическую точку отдиализованной желатины определяли по максимуму мутности и минимуму вязкости при 20°. Эти данные показали, что изоэлектрическая точка отдиализованной желатины лежит при pH 5,2, что согласуется с данными Г. Вебера<sup>(14)</sup>.

Определения солюбилизации бензола проводили следующим образом. Вначале определяли показатели преломления растворов желатины с различными значениями pH и при различной концентрации желатины. Затем добавляли в избытке бензол и после установления равновесия (~48 час.) снова измеряли показатели преломления водного слоя. После соответствующих расчетов получали величину растворимости бензола в граммах на 100 мл раствора желатины. Результаты этих измерений при 20° представлены на рис. 1. Из этих данных видно, что наибольшая солюбилизация бензола для всех изученных концентраций наблюдается в изоэлектрической точке. В кислой и щелочной областях растворимости значительно меньше, чем в изоэлектрической точке, но все же больше, чем в чистой воде.

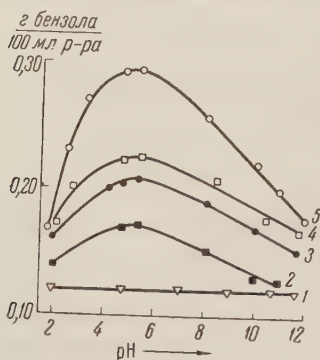


Рис. 1. Зависимость солюбилизации бензола от pH среды в растворах желатин различной концентрации  $C$ . 1 —  $C = 0$ ; 2 —  $C = 0,11\%$ ; 3 —  $C = 0,21\%$ ; 4 —  $C = 0,45\%$ ; 5 —  $C = 0,86\%$ .  $t = 20^\circ$

Рис. 2. Зависимость структурной вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $P$  для 0,43% раствора желатины при разных pH среды. 1 — до солюбилизации; 2 — после солюбилизации бензола

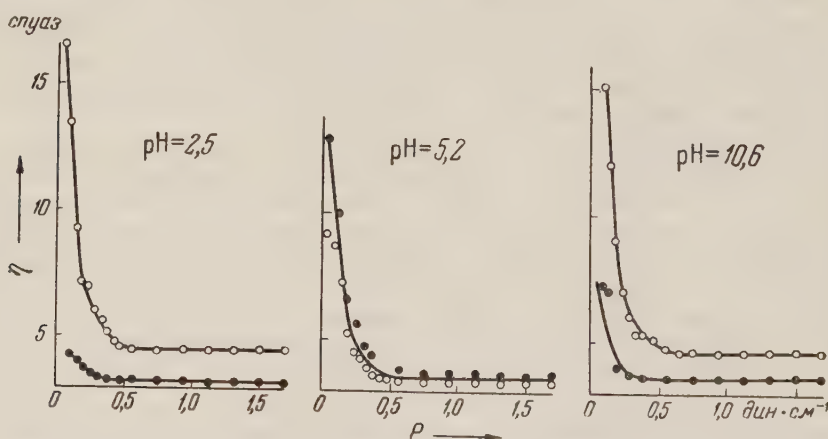


Рис. 2. Зависимость структурной вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $P$  для 0,43% раствора желатины при разных pH среды. 1 — до солюбилизации; 2 — после солюбилизации бензола

Обнаруженный нами максимум солюбилизующего действия в изоэлектрической точке является новым фактом, характеризующим изоэлектрическое состояние белка. Появление максимума можно объяснить свертыванием разветвленных цепочек желатины в изоэлектрической точке, приводящим к образованию глобул, характерной особенностью которых, как и у глобулярных белков и у мицелл мыл, является наличие гидрофобного ядра,

вызывающего эффект солюбилизации. В сильно кислой и щелочной средах взаимное отталкивание одноименно заряженных функциональных групп приводит к выпрямлению цепей и солюбилизация падает. Тот факт, что солюбилизация полностью не исчезает, вероятно, объясняется сорбцией молекул бензола на неполярных участках (боковых цепях) микромолекул желатины.

В связи с высказанными соображениями интересно было выяснить изменение вязкости растворов желатины после растворения в них бензола. Вязкость измеряли на эластовискозиметре ротационного типа конструкции, разработанной одним из нас совместно с С. П. Алехиным <sup>(15)</sup>.

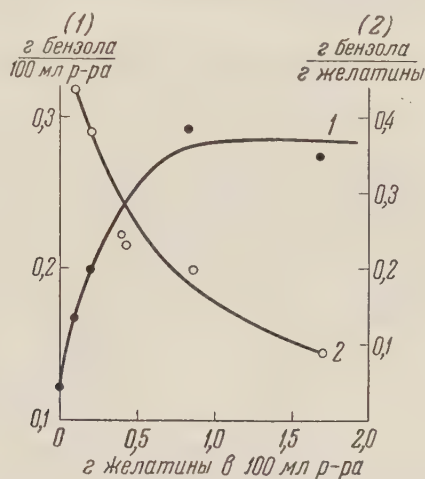


Рис. 3. Зависимость солюбилизации (1) и приведенной солюбилизации (2) бензола от концентрации растворов желатины

На рис. 2 приведены данные по вязкости для 0,43% раствора желатины при 20°.

Как видно из рис. 2, при pH 5,2 структурная вязкость в изоэлектрической точке после солюбилизации обнаруживает небольшое увеличение. По-видимому, это связано с тем, что в изоэлектрической точке глобулы желатины имеют достаточно рыхлую структуру, и бензол, входя внутрь глобулы, лишь незначительно увеличивает ее размеры.

В кислой и щелочной областях от изоэлектрической точки (см. рис. 2, pH 2,5 и 10,6) после растворения бензола наблюдается резкое понижение структурной вязкости. Можно предположить, что «укрупнение» гидрофобных участков за счет сорбированного бензола приводит к частичному свертыванию молекул (вследствие взаимного притяжения неполярных участков цепей вандерваальсовыми силами <sup>(16)</sup>).

На рис. 3 изображена зависимость солюбилизации бензола от концентрации желатины в растворе. Из рис. 3, 1 видно, что до 0,5% раствора желатины наблюдается прямолинейное нарастание солюбилизации, затем при больших концентрациях солюбилизация бензола достигает постоянного значения. Кривая 2 показывает, что количество бензола, связываемое 1 г желатины, уменьшается с повышением ее концентрации в растворе. Обращает на себя внимание тот факт, что наблюдающийся предел солюбилизации при 0,5% концентрации совпадает с началом структурирования системы (образования студня) <sup>(10)</sup>. С другой стороны, увеличение приведенного количества связанного бензола с уменьшением концентрации является следствием облегчения процесса глобулизации за счет удаления макромолекул желатины друг от друга.

Нами исследовалась также растворимость бензола в растворах желатин при 30 ° в зависимости от концентрации и pH среды. Оказалось, что при этом исчезает характерный максимум солюбилизации в изоэлектрической точке, но все же растворимость бензола в растворах желатина несколько больше, чем в воде. Исчезновение максимума и снижение величины солюбилизации объясняется отсутствием глобул в растворе желатина при повышенных температурах, на что имеются указания в литературе <sup>(10)</sup>.

Кафедра коллоидной химии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 VII 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. S. C. Lawrence, Trans. Farad. Soc., **33**, 325, 815 (1937); **34**, 660 (1938).
- <sup>2</sup> Mc Bain, Solubilization and Related Phenomena, N. Y., 1955. <sup>3</sup> R. S. Stearns, H. Oppenheimer, E. Simon, W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **15**, 496 (1947).
- <sup>4</sup> H. B. Klevens, Chem. Rev., **47**, 1 (1950). <sup>5</sup> К. А. Поспелова, П. А. Ребиндер, Acta Physicochim. URSS, **16**, 71 (1942); П. А. Ребиндер, Колл. журн., **8**, 157 (1946); К. А. Поспелова, З. Н. Маркина, Тр. 2-й Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, Киев, 1952; П. А. Ребиндер, К. А. Поспелова, Вступительная статья в кн. В. Клейтон, Эмульсии, ИЛ, 1950; З. Н. Маркина, К. А. Поспелова, П. А. Ребиндер, ДАН, **99**, 121 (1954); Колл. журн., **16**, 366 (1954); Тр. 3-й Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, 1956, стр. 410; З. Н. Маркина, П. А. Ребиндер, ДАН, **109**, 1156 (1956). <sup>6</sup> А. И. Юрженко, ЖОХ, **16**, 1171 (1946). <sup>7</sup> Л. Е. Перегудова, С. С. Воюцкий, Колл. журн., **10**, 309 (1948). <sup>8</sup> Д. Л. Талмуд, ЖФХ, **15**, 532 (1941). <sup>9</sup> С. Е. Бреслер, Д. Л. Талмуд, ДАН, **43**, 326, 367 (1941). С. Е. Бреслер, Биохимия, **14**, 180 (1949); Г. А. Деборин, ДАН, **67**, 889 (1949); Г. А. Деборин, Л. Б. Горбачев, ДАН, **82**, 943 (1952); Д. Л. Талмуд, Совещание по белку, 1948, стр. 18; Б. А. Талмуд, ДАН, **79**, 643 (1951); Д. Л. Талмуд, Колл. журн., **8**, 252 (1946). <sup>10</sup> П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, ДАН, **67**, 659 (1949). <sup>11</sup> В. А. Каргин, Т. А. Матвеева, ДАН, **105**, 294 (1955). <sup>12</sup> К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. I, 1951, стр. 48. <sup>13</sup> А. И. Юрженко, Докл. 3-й конфер. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948.
- <sup>14</sup> В. Паули, Э. Валько, Коллоидная химия белковых веществ, 1936, стр. 70.
- <sup>15</sup> В. А. Пчелин, Н. Я. Соломченко, 4-я Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, Тбилиси, 1958, стр. 262. <sup>16</sup> З. Н. Маркина, П. А. Ребиндер, ДАН, **109**, 1156 (1956). <sup>17</sup> П. В. Афанасьев, Б. А. Талмуд, Д. Л. Талмуд, ДАН, **55**, 64 (1947).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Е. СЕГАЛОВА, С. И. КОНТОРОВИЧ и академик П. А. РЕБИНДЕР

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ  
ОКИСИ КАЛЬЦИЯ**

Изучение твердения различных минеральных вяжущих показало (<sup>1-3</sup>), что кинетика структурообразования в основном определяется кинетикой пересыщения, возникающего в суспензии при растворении исходного вяжущего. Хотя в литературе приводятся измерения величин пересыщения в суспензиях отдельных минеральных вяжущих веществ (<sup>4</sup>), но только для полуводного гипса (<sup>5</sup>) и трехкальцевого (<sup>2, 6</sup>) и монокальцевого (<sup>7</sup>) алюминатов установлено максимальное устойчивое пересыщение, которое можно рассматривать как основную растворимость соответствующих соединений.

Цель данной работы заключалась в исследовании кинетики пересыщения в водных суспензиях окиси кальция для объяснения особенностей ее гидратационного твердения и выяснения природы пересыщений в этих суспензиях.

В справочной литературе отсутствуют данные по растворимости CaO. Однако известно (<sup>8, 9</sup>), что окись кальция при растворении в воде дает пересыщенные относительно Ca (ОН)<sub>2</sub> растворы, причем величина этих пересыщений непостоянна.

Кинетика пересыщения в водных суспензиях окиси кальция определялась кондуктометрически в специальном сосуде с черненными платиновыми электродами, мешалкой и термометром. Опыты проводились в атмосфере азота при температуре  $21,6 \pm 0,05^\circ$ .

На рис. 1 представлено изменение электропроводности (концентрации) водной суспензии CaO в зависимости от скорости перемешивания суспензии. Анализ кривых рис. 1 показывает, что скорость перемешивания влияет не только на скорость достижения максимальной величины электропроводности, но и на ее абсолютное значение. Это объясняется тем, что с увеличением скорости перемешивания увеличивается то количество ионов, которое успевает перейти в объем до того, как пересыщение в них упадет за счет выкристаллизовывания. Независимость кинетики электропроводности от скорости перемешивания достигается лишь при 1600 об/мин после устранения лимитирующего влияния диффузии. Однако даже при такой скорости перемешивания не удается обнаружить устойчивого пересыщения,

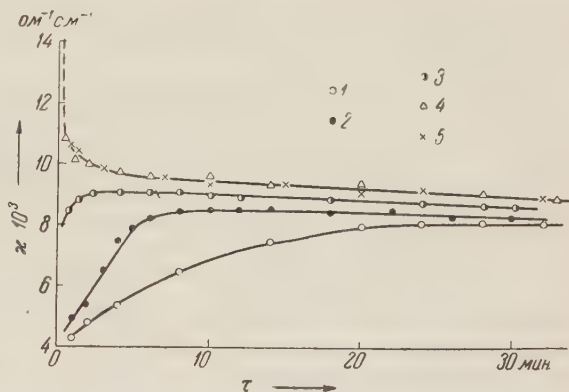


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на кинетику электропроводности в водных суспензиях CaO; T/V = 0,34%. 1 — 120 об/мин; 2 — 400 об/мин; 3 — 800 об/мин; 4 — 1600 об/мин; 5 — 2000 об/мин.

не зависящего от величины навески СаО, что объясняется огромной скоростью роста зародышей, возникающих уже при относительно небольших пересыщениях <sup>(9)</sup>.

Единственным путем для обнаружения устойчивого уровня пересыщения является введение в водную суспензию СаО таких добавок поверхностно-активных веществ <sup>(3)</sup>, которые, практически не изменяя растворимости, могут стабилизировать образующиеся зародыши, предотвращая их рост <sup>(10, 11)</sup> и этим замедляя падение пересыщений в жидкой фазе суспензии.

Таблица 1

| Конц. исходн. раствора ССБ, % | Электропроводн. исходн. раствора ССБ, $\kappa, 10^3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | Конц. ССБ, в растворе через 2 мин после введения СаО, % | Электропроводн. раствора ССБ через 2 мин. после введения СаО, $\kappa, 10^3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,08                          | 0,17                                                                               | 0,0125                                                  | 0,05                                                                                                       |
| 1,6                           | 2,3                                                                                | 0,175                                                   | 0,17                                                                                                       |
| 3,2                           | 3,7                                                                                | 0,23                                                    | 0,45                                                                                                       |

Для этого нами были применены добавки сульфитно-спиртовой барды (ССБ) и глюкозы. Предварительными опытами было показано, что обе эти добавки лишь незначительно уменьшают растворимость Са (ОН)<sub>2</sub>. Кроме того, было показано, что при введении СаО адсорбция ССБ из раствора происходит

настолько быстро и в таких больших количествах, что повышением электропроводности за счет остаточной концентрации ССБ можно пренебречь (табл. 1).

Из рис. 2 видно, что введение поверхностно-активных добавок к водным суспензиям СаО приводит к резкому повышению их электропроводности и при введении достаточно больших добавок достигается устойчивый уровень пересыщения, удерживающийся постоянным в течение 3—5 мин., а затем медленно спадающий. Постоянство этого уровня в течение нескольких минут указывает на существование временного равновесия между растворением СаО и образованием зародышей Са (ОН)<sub>2</sub>. Процесс растворения при оптимальной скорости перемешивания (1600 об/мин) идет с громадной скоростью, так как максимальное пересыщение достигается практически мгновенно.

Таким образом, добавки поверхностно-активных веществ, предотвращая рост зародышей, создают условия возникновения в растворе высокого постоянного во времени пересыщения, несмотря на то, что в присутствии поверхностно-активных добавок скорость образования зародышей гидроксиды кальция даже увеличивается <sup>(12)</sup>.

Далее необходимо было исследовать зависимость полученных максимальных пересыщений от величины навески СаО. Для выяснения этого вопроса в раствор поверхностно-активного вещества последовательно вводились одинаковые навески окиси кальция (по 0.5 г СаО в 250 мл раствора). Такой способ введения окиси кальция предотвращает сильное разогревание суспензии, которое имеет место при введении в раствор сразу большой навески СаО, и позволяет проводить кондуктометрические измерения практически в изотермических условиях. Наибольший подъем температуры (0,5°) наблюдается лишь при введении первой навески СаО. Подъем температуры при

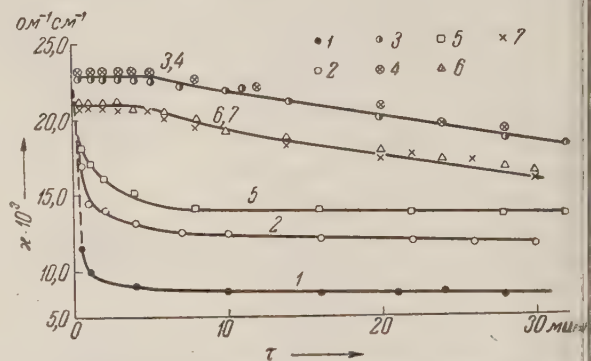


Рис. 2. Кинетика электропроводности водной суспензии СаО с различными добавками поверхностно-активных веществ; Т/В = 1,2%. 1 — без добавки; 2 — 4 — растворы глюкозы: 2 — 0,016%, 3 — 0,08%, 4 — 0,12%. 5 — 7 — растворы ССБ: 5 — 0,15%, 6 — 0,5%, 7 — 0,6%.

введении последующих навесок с каждым разом уменьшался и при введении 3-й и 4-й навески практически был равен нулю.

На рис. 3 момент введения каждой навески СаО обозначен стрелкой. Из рис. 3 видно, что введение СаО в раствор поверхностно-активного вещества приводит к резкому увеличению электропроводности, которая удерживается постоянной в течение нескольких минут. Подъем электропроводности при введении каждой последующей навески СаО, так же как и подъем температуры, становится все меньше и, наконец, при дальнейшем введении окиси кальция электропроводность перестает зависеть от количества СаО в твердой фазе.

Независимость максимальной электропроводности от величины навески СаО указывает на существование постоянного уровня пересыщения, который можно рассматривать как условную растворимость окиси кальция.

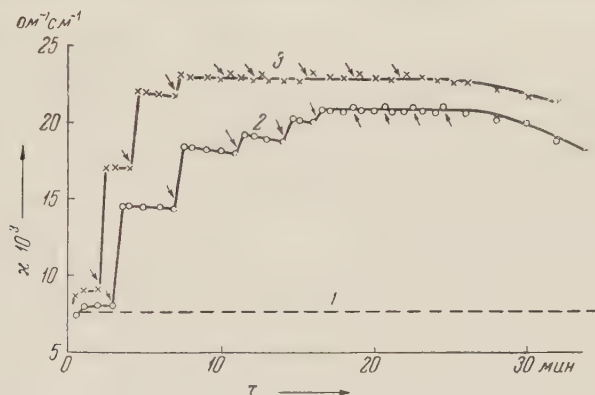


Рис. 3. Зависимость электропроводности водной суспензии СаО в присутствии поверхностно-активных веществ от величины навески СаО. 1 — электропроводность на насыщенном растворе Са(ОН)<sub>2</sub>; 2 — 0,8% раствор ССБ; 3 — 0,08% раствор глюкозы

Растворение СаО идет до тех пор, пока не достигнуто максимальное пересыщение, определяющее условно равновесную концентрацию ионов в растворе при наличии твердой окиси кальция. Дальнейшее растворение происходит лишь по мере выкристаллизовывания из раствора гидрата окиси кальция в виде зародышей, рост которых заторможен поверхностно-активной добавкой. Такое временное равновесие удерживается до тех пор, пока, с одной стороны, в суспензии еще сохраняется твердая окись кальция, переходящая в раствор, а с другой стороны, пока поверхностно-активного вещества достаточно для стабилизации образующихся зародышей.

После того как был установлен устойчивый уровень электропроводности, не зависящий от навески СаО, были предприняты попытки определить соответствующую этому уровню условную растворимость окиси кальция прямым аналитическим методом определения ионов гидроксила в растворе. Однако оказалось, что обычная методика, заключающаяся в отфильтровывании проб суспензии на фильтре с диаметром пор 2 м, не дает воспроизводимых результатов даже при постоянстве электропроводности, т. е. концентрации в растворе, так как в фильтрат переходят коллоидные частицы-зародыши Са (ОН)<sub>2</sub>, стабилизированные поверхностно-активным веществом.

Определить концентрацию растворов, содержащих коллоидные частицы, удается потенциметрически с помощью водородного электрода после того, как было показано, что поверхностно-активные вещества — ССБ и глюкоза — не отравляют водородного электрода.

Определенные величины р<sub>аН</sub> составляли 12,98 для суспензии СаО в растворе ССБ и 13,01 — в растворе глюкозы. Меньшая величина р<sub>аН</sub> в первом случае объясняется, по-видимому, уменьшением растворимости СаО в при-

сутствии одноименного иона кальция в лигносульфонатах кальция. Пересчет  $p_{aH}$  на концентрацию без учета коэффициента активности дает величину наибольшего пересыщения (условной растворимости СаО) порядка 2,70 г/л в растворе ссб и 2,85 г/л в растворе глюкозы. Действительная условная растворимость СаО больше, поскольку в таких концентрированных растворах коэффициент активности значительно меньше единицы.

Кафедра коллоидной химии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 VII 1958

Отдел дисперсных систем  
Института физической химии  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, № (1956); Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 114, № (1957); Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Тез. докл. 4-й Всесоюзн. конфер. по коллоидн. хим., 1958, стр. 130. <sup>2</sup> Е. С. Соловьева, Е. Е. Сегалова, там же, стр. 136. <sup>3</sup> Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 113, № 1 (1957). <sup>4</sup> R. H. Voque, The Chemistry of Portlandcement, N.-Y., 1947. <sup>5</sup> П. Г. Будников, Гипс, его исследование и применение, 1943; П. Ф. Коновалов, Е. И. Морозов, Цемент, 5 (1956); Я. Л. Забежинский, В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, ДАН, 108, № 6 (1956); В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг, ДАН, 109, № 5 (1956). <sup>6</sup> Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 117, № 5, (1957). <sup>7</sup> Е. Е. Сегалова, З. Д. Туловская, Е. А. Амелина, Тез. докл. 4-й Всесоюзн. конфер. по коллоидн. хим., 1958, стр. 140. <sup>8</sup> Р. Меске, Zement, 48 (1935). <sup>9</sup> R. Hedin, Chemical Processes in the Hardening of Portland Cement, 1945. <sup>10</sup> А. М. Смирнова, В. П. Сухова, Тез. докл. 4-й Всесоюзн. конфер. по коллоидн. хим., 1958, стр. 144. <sup>11</sup> Р. Марк Гюнтер, Физическая химия и ее применение к проблемам минералогии, петрографии и геологии, 1933; М. Товбин, С. Краснова, ЖФХ, 23, в. 7 (1949). <sup>12</sup> Д. С. Каменецкая, Рост кристаллов, 1957.

А. П. БЛУДОРОВ, Л. С. ТУЗОВА и А. В. ШИШКИН

## УГЛЕНОСНОСТЬ НИЖНЕГО КАРБОНА СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ БАШКИРИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 30 VI 1958)

Угленосные отложения нижнего карбона вскрыты в Башкирии всеми нефтепоисковыми скважинами. В первые годы нефтепоисковых работ были обнаружены лишь тонкие угольные прослойки. За последнее время, преимущественно в северо-западной Башкирии, стали известны по ряду скважин и в отчетах нефтяников угленосности не уделяется должного места, и угли именуются обычно как углистые сланцы. В недавно опубликованной монографии<sup>(2)</sup>, где подведены итоги многолетних исследований, по угленосности карбона приводятся лишь самые общие сведения. В связи с этим в настоящее время возникает необходимость изучения не только угленосности, но и угленосности нижнего карбона Башкирии, тем более, что в соседней Татарии уже проводится разведка углей этого возраста.

В течение ряда лет Казанский филиал АН СССР занимается изучением угленосности Башкирии. Некоторые итоги этих работ сообщаются в настоящей статье.

Угли в Башкирии встречаются в турнейском и визейском ярусах. Турнейский ярус в Башкирии складывается, главным образом, известняками, но на северо-западе республики в верхней части яруса (кизеловский горизонт) наблюдаются прослойки темно-серых глинистых песчаников, алевролитов, аргиллитов. Иногда встречаются прослойки углей. В турнейском ярусе Башкирии выделяются лихвинский и чернышинский подъярусы, но горизонты устанавливаются за недостатком керна с трудом. В известняках турне найдена фауна: *Linoproductus laevicostus* White, *Spirifer tornacensis* Kon., *Endothyra communis* Raus., *Tournayella minuta* Lip., *T. discoidea* Jain, *Spiroplectamma tchernyschinskensis* Lip., *Endothyra antiqua* Raus., *Parathurammina* sp., *Archaeosphaera* sp. и др. В терригенных отложениях Л. С. Тузовой установлен комплекс спор, характерный для турне: *Stenozonotriletes macrotuberculatus* Naum., *St. literatus* Naum., *St. pumilus* Naum., *St. grumosus* Naum., *Anizonotriletes fabus* Juschko. Мощность яруса колеблется от 65 м до 160 м, особенно увеличиваясь на юго-востоке Башкирии. На северо-западе Башкирии и в Приуралье в кровле турне, по А. Я. Виссарионовой, наблюдается размыв, которым иногда затронуты глубокие горизонты турнейского яруса. В пористых известняках турне найдена нефть.

Визейский ярус представлен всеми своими подъярусами и горизонтами. Сталиногорский горизонт складывается светло- или темно-серыми, часто угленосными песчаниками и алевролитами, черными и редко белыми аргиллитами и углями. Иногда встречаются прослойки известняков. Число последних увеличивается на юго-востоке Башкирии (рр. Усолка, Мендым). В аргиллитах и углях Л. С. Тузовой обнаружен комплекс спор, характерный для сталиногорского горизонта: *Euryzonotriletes macrodiscus* Juschko, *Eur. tuberculatus* Naum., *Eur. septalius* Juschko, *Zonotriletes fimbriatus* Waltz, *Stenozonotriletes literatus* Naum., *Trematozonotriletes fossulatus* (Waltz)

Naum., *Tr. foveolatus* (Waltz) Naum., *Tr. punctatus* (Waltz) Naum. Эти формы найдены и в продуктивной сталиногорской толще Подмосковья. Кроме того, в углях Башкирии обнаружены споры, типичные, по Е. М. Неугодиной, для 11-го и 13-го пластов Кизеловского бассейна: *Trilobozonotriletes inciso-trilobus* Naum., *Leiotriletes microrugosus* Naum., *Zonotriletes intermedius* Waltz, *Z. variabilis* var. *valleculosus* Waltz, *Z. variabilis* var. *fossulatus* Waltz, *Z. variabilis* var. *foveolatus* Waltz, *Z. dentatus* Waltz и др., — что позволяет сопоставлять угольные пласты Башкирии с угольными пластами названных выше бассейнов. Фауна в сталиногорском горизонте не обнаружена, и остатки флоры являются основой определения возраста. Мощность сталиногорского горизонта колеблется на северо-западе республики от 25 до 74 м, увеличиваясь в понижениях кровли известняковой толщи турне и уменьшаясь на ее подъемах.

Тульский горизонт на северо-западе складывается теми же породами, что и сталиногорский, но число прослоев известняков в нем значительно увеличивается, особенно вверху. Уголь встречается редко, и мощность слоев углей мала. В известняках найдена характерная фауна: *Hyperammina vulgaris* Raus., *Endothyra prisca* Raus., *End. similis* Raus., *Archaediscus krestovnikovi* Raus. и споры тульского комплекса — *Hymenozonotriletes pusillus* Naum., *Trematozonotriletes bialatus* Naum., споры из подгруппы *Simozonotriletes* Naum. и др. Мощность тульского горизонта измеряется 30—60 м.

Вышележащие отложения нижнего карбона, а также средний и верхний карбон складываются преимущественно известняками с характерной морской фауной. Уголь в этих образованиях в Башкирии не обнаружен.

Угленосные отложения северо-западной Башкирии располагаются между Татарским и Башкирским сводами, продвигаясь местами и на их склоны, т. е. связаны с более подвижными участками платформы. Структуры II и III порядка, по-видимому, не контролируют строение и контур распространения угленосных отложений. Угольные пласты в северо-западной Башкирии находятся на отметке от — 1150 до — 1250 м, а на юге (Елатминка) на — 1750 м и, возможно, глубже. Эти пункты приурочены к прогибу между сводами.

Угленосная толща сталиногорского горизонта складывается светло- и темно-серыми кварцевыми песчаниками, темно-серыми алевролитами, черными и белыми аргиллитами и углями. В угленосной толще редко встречаются темно-серые известняки. Фауна в них не найдена. Осадки угленосной толщи принадлежат следующим фациям: а) прибрежной части мелкого моря, б) речного русла, в) дельт, г) озер и д) болот. Преобладают осадки аллювия озер и болот, а осадки морских фаций имеют небольшое значение.

Угленосная толща формировалась на приморской заболоченной низине, которая на юго-востоке республики примыкала к неглубокому мелкому морю, где образовались известняки и аргиллиты. По северо-западной окраине заболоченной низины, уже за пределами Башкирии, располагалась суша, — там, где угленосные отложения отсутствуют и появляются красные цветы.

Строение угленосной толщи испытывает ряд изменений. В связи с этим для северо-запада Башкирии можно выделить несколько групп разрезов.

1. В строении угленосной толщи первой группы принимают участие белые мощные кварцевые косослоистые песчаники, темно-серые алевролиты и аргиллиты и изредка прослои известняков. Угольные пласты достигают большой мощности. Мощность угленосной толщи тоже увеличена (50—74 м). Угленосная толща этой группы разрезов залегает в понижениях известнякового фундамента, на размытой его поверхности, на породах разного возраста (от кизеловского горизонта до верхнего девона).

2. В разрезах второй, наиболее распространенной, группы угленосная толща складывается темно-серыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами, углями. Иногда аргиллиты преобладают. Угольные пласты не достигают

ольшой мощности или отсутствуют. Угленосная толща залегает на воз-  
 ышениях известнякового фундамента, возможно — с небольшим размывом.  
 ьность толщи колеблется от 25 до 50 м.

В угленосной толще нижнего карбона северо-западной Башкирии встре-  
 ается небольшое количество (не более 9) угольных пластов, причем подав-  
 яющее большинство их находится в сталиногорском горизонте. Мощность  
 ольных пластов колеблется от 0,05 до 23 м. В северо-западной Башкирии  
 ошные пласты (5—23 м) пока вскрыты в 8 скважинах. Различаются про-  
 ые и сложные пласты. Сложные пласты разделяются аргиллитами на  
 ольное число пачек (2—6). Эта особенность обнаружена и у мощных пла-  
 ов, что важно с практической точки зрения. Простыми обычно являются  
 нкие пласты, но иногда наблюдают простые и мощные пласты (до 12 м).  
 ольные залежи имеют форму линзы и небольшую протяженность, в чем  
 гражаются размеры и очертания болота, где шло угленакпление. Залежи  
 олированы друг от друга участками, где угольные пласты обычно от-  
 утствуют.

Угли нижнего карбона обладают черным цветом, в большинстве слу-  
 аев оказываются матовыми, плотными, нехрупкими, слоистыми. На ма-  
 овом фоне часто можно видеть блестящие полоски витрена, количество  
 оторых то увеличивается, то уменьшается, в зависимости от структурных  
 особенностей углей. Среди углей выделяется несколько типов.

1. Угли матовые не содержат блестящих полосок или линз и отличаются  
 начительной твердостью. Под микроскопом в угле выделяются, прежде  
 сего, черные фюзенизированные микрокомпоненты, преобладающие над  
 стальными. Сюда относится непрозрачная основная масса (фюзено-десмит)  
 фюзен. В черной основной массе проходят сравнительно тонкие полосы  
 расновато-коричневой основной массы. Наблюдается, кроме того, ксило-  
 итрен (β-ксиленит), ксилен (α-ксиленит). Желтые микрокомпоненты пред-  
 авлены оболочками спор (экзенит) и полосками кутикулы (кутинит).  
 поры содержатся в наибольшем количестве. По микроструктуре угли пер-  
 ого типа являются спорowymi дюренами и смешанными кларено-дюре-  
 ами.

Таблица 1

| Наименование<br>площади | № скважины | Влага,<br>% | Зола сухо-<br>го угля,<br>% | Сера обшая<br>горючей<br>массы, % | Летучие<br>вещества<br>горючей<br>массы, % | Выход<br>гуминовых<br>веществ.<br>% на го-<br>рючую<br>массу | Описание<br>королька   |
|-------------------------|------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------|
| Угли матовые            |            |             |                             |                                   |                                            |                                                              |                        |
| рлан                    | 14         | 3,04        | 37,11                       | 8,92                              | 51,19                                      | 0,15                                                         | Слипшийся, чер-<br>ный |
| ераул                   | 1          | 3,52        | 25,62                       | 3,55                              | 32,54                                      | —                                                            | Черный порошок         |
| рьбаш                   | 78         | 4,06        | 22,30                       | 2,63                              | 36,77                                      | 0,23                                                         | То же                  |
| Угли полуматовые        |            |             |                             |                                   |                                            |                                                              |                        |
| рлан                    | 14         | 3,76        | 15,85                       | 4,33                              | 40,75                                      | 0,70                                                         | Слипшийся, чер-<br>ный |
| ераул                   | 1          | 4,52        | 22,67                       | 2,97                              | 38,41                                      | —                                                            | Черный порошок         |
| рьбаш                   | 78         | 4,73        | 17,03                       | 3,31                              | 35,77                                      | 2,10                                                         | То же                  |
| Угли полублестящие      |            |             |                             |                                   |                                            |                                                              |                        |
| рлан                    | 14         | 5,74        | 13,79                       | 6,15                              | 43,81                                      | —                                                            | Слипшийся              |
| о же                    |            | 4,33        | 6,38                        | 5,66                              | 44,07                                      | —                                                            | Спекшийся чер-<br>ный  |

Из минеральных включений отмечаются глина, пирит, кварц и слюда. Результаты химического анализа углей приведены в табл. 1.

2. У полуматового полосчатого или штриховатого угля на матовом фоне наблюдаются тонкие быстро выклинивающиеся полосы или линзы витрена. Под микроскопом обнаруживается значительное содержание фюзенизированных микрокомпонентов, но наряду с этим в заметном количестве появляются линзы витрена и полосы гелифицированной основной массы. По микроструктуре чаще встречаются кларено-дюрены и дюрен-смешанные. Данные анализа приведены в табл. 1. Полуматовые угли встречаются часто и образуют пласты.

3. Полублестящие штриховатые и полосчатые угли характеризуются преобладанием блестящей разности, содержащей линзочки и полосы матового угля. Угли — черные, хрупкие. По микроструктуре они чаще дюрено-кларены и кларены, смешанные или споровые. В углях третьего типа господствуют гелифицированные красно-коричневые микрокомпоненты.

Результаты химического анализа приведены в табл. 1. Полублестящие угли образуют тонкие прослои среди матовых и полуматовых углей и вообще наблюдаются редко.

4. Углистые сланцы окрашены в черный цвет, отличаются повышенной плотностью, слоистой текстурой, нередко содержат промазки глины. Под микроскопом в породе обнаруживаются упомянутые выше микрокомпоненты, погруженные в серовато-коричневую засоренную глинистую матрицу. Кроме того, наблюдаются водоросли (*Pileolalia*, *Cladiscothallus*, *Reinschia*). При химическом анализе констатирована повышенная зольность (свыше 40%), низкий выход гуминовых веществ. Сланцы встречаются довольно часто, нередко переслаиваются с углями и образуют самостоятельно пласты.

Угли нижнего карбона северо-западной Башкирии залегают на большой глубине и в своем преобразовании достигли стадии каменных длинных пламенных. По своей природе угли относятся преимущественно к гуминовым.

Угленосные отложения Башкирии формировались одновременно с угленосными отложениями Татарии, Удмуртии, Кизеловского и Подмосквитинского бассейнов. Угленосная площадь северо-западной Башкирии входит таким образом, в состав огромной угленосной площади Русской платформы. Максимум угленакопления в Башкирии связан был со сталингорским временем, а минимум — с кизеловским и тульским. В Башкирии угленосность в нижнем карбоне наиболее развита на северо-западе и понижается на юго-востоке республики, где наблюдаются главным образом осадки морских фаций.

Авторы приносят глубокую благодарность С. Н. Наумовой за ценные советы и указания.

Казанский филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
7 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Наумова, Сов. геол., № 3 (1941). <sup>2</sup> В. М. Познер, Т. И. Кирилов и др., Тр. ВНИГРИ, в. 112 (1957). <sup>3</sup> Л. Н. Розанов, А. Я. Виссарионов, Нов. нефт. техн., в. 5 (1955).

К. В. БОГОЛЕПОВ

# О ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 20 VI 1958)

В связи с вопросом о возрасте бокситов Енисейского кряжа большой интерес представляет единственный известный в настоящее время разрез, в котором бокситовые породы мурожнинской свиты залегают с разрывом наложениях верхнемелового возраста, охарактеризованных растительными остатками.

На Енисейском кряже верхнемеловые отложения распространены на значительной площади в центральной части Ангаро-Питского водораздела — верховьях рр. Б. Мурожной и Индыглы — вблизи пр. Партизанского.

Впервые они отмечены Е. Н. Лукиной<sup>(7)</sup> и затем А. Р. Бурачеком<sup>(4)</sup>, но обоими исследователями, по аналогии с углосными отложениями западного склона Енисейского кряжа, датировались средней юрой.

На наиболее вероятный меловой возраст этих отложений указал в 1947 г. П. А. Никитин на основании изучения семян и фрагментов растительных остатков.

В 1953 г. Н. А. Болховитина<sup>(3)</sup> по единичному спорово-пыльцевому анализу пыталась параллелизовать эти породы с имоновской (михайловской) свитой Чульмо-Енисейского бассейна. В районе пр. Партизанского верхнемеловые отложения залегают на породах докембрийского фундамента в глубокой эрозионной или карстовой долине. Здесь, согласно А. Р. Бурачеку и по нашим работам, устанавливается следующий разрез. В шурфе № 22 (1954 г.), расположенном около старейшей золотоискательской дудки, в 1 км к западу пр. Партизанского, залегают:



Рис. 1. Местонахождение разреза верхнемеловых отложений (отмечено звездочкой) в приангарской части Енисейского кряжа.

|             |             |                                                                                                      |
|-------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Q_{IV}$    | 0,00—1,30 м | Суглинок бурого цвета комковатый, плотный.                                                           |
| $Q_{I-III}$ | 1,30—8,20 м | Глина бурая песчаная, переполненная щебнем и глыбами амфиболита, жильного кварца и бурого железняка. |

Разрыв.

|                 |              |                                                                                                                                                                                            |
|-----------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Pg_{1-2}^{mr}$ | 8,20—14,90 м | Глина пестроцветная каолинистая малиново-красного, розового, желтого и белого цвета; на глубине 9,10—13,20 м обогащена бобовинами боксита; в основании слоя содержит мелкий щебень кварца. |
|-----------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Разрыв.

|            |               |                                                                                                              |
|------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Cr_{2dn}$ | 14,90—16,00 м | Глина пепельно-черная, углистая с мелкими обломками обуглившейся древесины и редким включением щебня кварца. |
|------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Ниже, по скважине № 5 ручного бурения (1954 г.), и по скважине Кийстон<sup>(4)</sup>, до глубины 101 м, продолжается толща однородных черных углистых глин с тонкими пропластками мелкозернистого кварцевого песка, прослоями бурого угля и обильными включениями крупных обломков лигнитизированной древесины.

В отвалах старательской дудки, пройденной по углистым глинам до глубины 60 м, нами собраны обломки ископаемых древесин, среди которых В. И. Барановым и О. Г. Николаевой<sup>(1)</sup> определено большое количество обломков *Taxodioxylon* sp. плохой сохранности, а также новые виды: *Podocarpoxylon murosniense* V. Baranow, по строению древесины весьма близкий к *Podocarpoxylon turviense* Zal., из третичных отложений Польши, *Cupressinoxylon sibiricum* V. Baranow.

Послойные спорово-пыльцевые анализы, проведенные по шурфу скважины № 6 в интервале 15—28 м П. А. Поповым и Г. К. Кондратьевым и дополненные В. К. Немковой, дали следующий спорово-пыльцевой спектр (среднее из 17 анализов).

Всего спор 35,5—73,8%. В том числе: *Sphagnum* 2,9—3,8%, *Lycopodiaceae* 0—1,6%, *Selaginella* sp. и *Hymenophyllaceae* — единичные, *Cyatheaceae* 0—2%, *Hemitelia* sp. 0—12,7%, *Coniopteris* sp. 0—1,8%, *Cybotium junctum* K.—M., 0—1,2%, *Polypodiaceae* 4,7—56,9%, *Adiantum* sp. 0—2,2%, *Davalia* sp. 0—3,9%, *Phlebopteris* sp. 0—2,4%, *Gleichenia* sp. 36,5—42,7%, *Gl. laeta* Bolch. 0—4,8%, *Gl. angulata* Bolch. 0—1,9%, *C. stellata* Bolch. 0—1,8%, *Schizaeaceae* 0—4,1%, *Schizaea dorogensis* Kov. — единичные, *Lygodium* sp. 0—2,9%, *L. subsimplex* Bolch. и *Aneimia macrophylla* Bolch. — единичные, *Osmunda* sp. 0—5,4%.

Всего пыльцы голосеменных 4,8—29,5%. В том числе: *Cycadales* — единичные, *Podozamites* sp. (?) — единичные, *Ginkgoaceae* 0—0,9%, *G. piniferae* плохой сохранности 0,5—3%, *Podocarpus* sp. 0—5,4%, *P. cretaceus* Bolch., *Dacrydium elatopites* Zakl., *Abies* sp., *Picea* sp., *Larix* sp. (?), *Cedrus* sp. и *C. parvisaccata* Zauer. — единичные, *C. pumila* Zauer. 0—1,5%, *Pinus* sp. 0,8—19,1%, *P. aralica* Bolch. — единичные, *P. секции Strobus* 0—3,2%, *Sequoia* sp. 0—6,7%, *Taxodiaceae* 0,4—9,2%, *Cupressaceae* 0—14,8%.

Всего покрытосеменных 17,2—45,5%. В том числе: *Salix* sp. 0,4—5,3%, *Myrica* sp. 0—2,1%, *Juglandaceae* — единичные, *Betulaceae* 0—4,5%, *Hedera* sp. и *Alnus* sp. — единичные, *Carpinus* (*Carpinites*) sp. 0,2—8,0%, *Corylus* sp. 0—5,5%, *Quercus* sp. 0—2,7%, *Castanea* 0,3—2,9%, *C. Wachneri* Meerv. Bolch., *Proteaceae* и *Magnolia* sp. — единичные, *Platanus* sp. 0—2,4%, *Plex* sp. 0—2,4%, *Acer* sp. 0—1,3%, *Tilia* sp. (?) и *Nyssa* sp. (?) — единичные, *Myrtipites* sp. 3,0—21,2%, *Pirolaceae* и *Evonymus* — единичные, *Rhamnaceae* 0—7,1%, *Ericaceae* — единичные, *Rosaceae* 0—7,7%, *Viburnum* sp. — единичные неопределенные покрытосеменные 0—2,3%.

Приведенный спорово-пыльцевой спектр весьма своеобразен. Он характеризуется преобладанием спор над пыльцой покрытосеменных и особенно голосеменных растений. В составе спор доминируют виды сем. *Polypodiaceae* и *Gleicheniaceae*. Отсутствуют типичные для симоновской свиты *Stenozonotriletes radiatus* Kow. и *Cnomotriletes reduncus* Bolch., но встречаются *Gleichenia angulata* Bolch. и сравнительно широко представлены виды сем. *Schizaeaceae*. По обилию и постоянному присутствию спор *Hemitelia* комплекс углисто-глинистой толщи не имеет аналогов среди мловых отложений Сибири, хотя в единичных зернах споры *Hemitelia* обычно присутствуют в касской и сымской свитах.

Среди пыльцы голосеменных растений, наряду с небольшим числом хвойных древнего типа, обращают на себя внимание *Cedrus pumila* Zauer. и *Dacrydium elatopites* Zakl., известные из датских и палеоценовых отложений Сибири<sup>(5)</sup>.

Вопреки древнему облику спор, среди пыльцы покрытосеменных растений преобладают кайнотипные формы. Обилие видов двудольных (более 20) резко отличает наш флористический комплекс от симоновского. В его со-

таве лишь в незначительном количестве присутствует пыльца платановых, толь широко представленных в сеноман-туронских и сенонских отложениях Сибири, и устанавливается значительное количество пыльцы ксерофитных растений, типичных для верхов датского яруса — низов палеогена<sup>(6)</sup>.

По-видимому, флора углисто-глинистой толщи из района пр. Партизанского занимает промежуточное положение между типичными мезофильными флорами симоновской и касской свит и ксерофильной флорой раннего палеогена, известной на Енисейском кряже по спорово-пыльцевым комплексам мурожнинской бокситоносной свиты<sup>(2)</sup>. Значительное сходство со спорово-пыльцевыми спектрами сымской свиты<sup>(6)</sup> позволяет датировать углисто-глинистые отложения пр. Партизанского датским веком.

Установленный состав флоры дает возможность сделать некоторые выводы о физико-географических условиях эпохи отложения толщи. Преобладание спор папоротникообразных, среди которых широко развиты лаго- и теплолюбивые формы древовидных папоротников, а также обилие аксодиевых среди пыльцы и древесных остатков, соответствуют болотным условиям накопления толщи и говорят о растительности небольших увлажненных низин и прибрежных частей водоема. Наоборот, в составе покрытоплодных растений преобладающее значение имеют засухоустойчивые формы: *Myrtipites*, *Ericaceae*, *Rhamnaceae*, *Proteaceae*, *Myricaceae*. По-видимому они отражают состав растительности широких плакорных просторанств и указывают на относительно засушливые условия времени отложения толщи.

Принадлежность углисто-глинистых отложений, подстилающих мурожнинскую бокситоносную свиту, к самым верхам верхнего мела является новым подтверждением нижнепалеогенового возраста бокситов Енисейского кряжа.

Казачинская геолого-поисковая экспедиция  
Красноярского геологического управления

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Баранов, О. Г. Николаева, ДАН, 107, № 1 (1956). <sup>2</sup> К. В. Боллепов, П. А. Попов, ДАН, 100, № 5 (1955). <sup>3</sup> Н. А. Болховитина, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 145 (№ 61) (1953). <sup>4</sup> А. Р. Бурачек, Сов. геол., № 32, 3 (1948). <sup>5</sup> Е. Д. Заклинская, Автореферат диссертации, Геол. инст. АН СССР, 1954. <sup>6</sup> А. Ф. Ковалева, Автореферат диссертации, Зап. Сиб. фил. АН СССР, 1954. Е. Н. Щукина, Тр. ВИМС, 111, ч. 1 (1936).

А. А. ГАГЕЛЬГАНЦ, Е. И. ГАЛЬПЕРИН, И. П. КОСМИНСКАЯ И Р. М. КРАКШИН

## СТРОЕНИЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ ПО ДАННЫМ ГЛУБИННОГО СЕЙСМИЧЕСКОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 26 VI 1958)

В связи с подготовкой к работам по изучению строения земной коры в переходной зоне от Азиатского континента к Тихому океану по плану Международного геофизического года Институтом физики Земли АН СССР в содружестве с другими геофизическими организациями\* были проведены в 1956 г. на Каспийском море опытно-методические исследования по разработке аппаратуры и методики глубинного сейсмического зондирования (ГСЗ) <sup>(1-3)</sup> на море. Разработка методики проводилась одновременно с решением геофизической задачи — изучения глубинного строения центральной части Каспийского моря. С этой целью был выполнен большой объем наблюдений (свыше 2500 км профилей).

Особенности методики ГСЗ на море описаны в <sup>(4)</sup>. В настоящей статье приведены основные данные о глубинном строении земной коры исследуемого района.

Изучение глубинного строения земной коры центральной части Каспийского моря представляет большой геологический и геофизический интерес. Здесь происходит смыкание крупных структур с существенно различной геологической историей: эпигерцинской платформы Туркмении и альпийской складчатости Кавказа. Установление характера сочленения этих структур важно для выяснения перспектив нефтеносности территории Азербайджана и Туркмении.

Профили ГСЗ пересекали Каспийское море, образуя сеть, обеспечивающую достаточную детальность сейсмических наблюдений для построения схематических структурных карт глубинных границ.

На сейсмограммах, полученных на профилях ГСЗ, выделено три основные группы глубинных волн, соответствующих границам раздела, расположенным на различных глубинах.

Первая группа волн соответствует поверхности кристаллического фундамента, или так называемого гранитного слоя, с граничной скоростью около 6 км/сек. Эта граница залегает на глубинах от 2 км на платформе до 20 км в области Каспийского прогиба.

Вторая группа волн соответствует поверхности базальтового слоя с граничной скоростью 6,3—6,8 км/сек. Глубина залегания поверхности базальтового слоя около 15 км на платформе и 20—30 км в области прогиба.

Третья группа волн связана с поверхностью Мохоровичича. Граничная скорость около 8 км/сек, глубина залегания границы около 35—45 км.

Кроме основных глубинных границ выделена достаточно устойчивая граница в осадочной толще с граничной скоростью около 5 км/сек и глубиной залегания 8—13 км и группа границ в верхней части разреза с граничными скоростями 3,4—4,0 км/сек и глубинами залегания от 3 до 7 км.

\* В том числе Всесоюзный научно-исследовательский институт геофизики, Азербайджанский научно-исследовательский институт по добыче нефти, Институт океанологии АН СССР.

На рис. 1 приведены изолинии глубин поверхностей основных границ раздела. Анализ этой карты указывает на сложность рельефа глубинных границ. Они испытывают погружение с северо-востока на юго-запад.

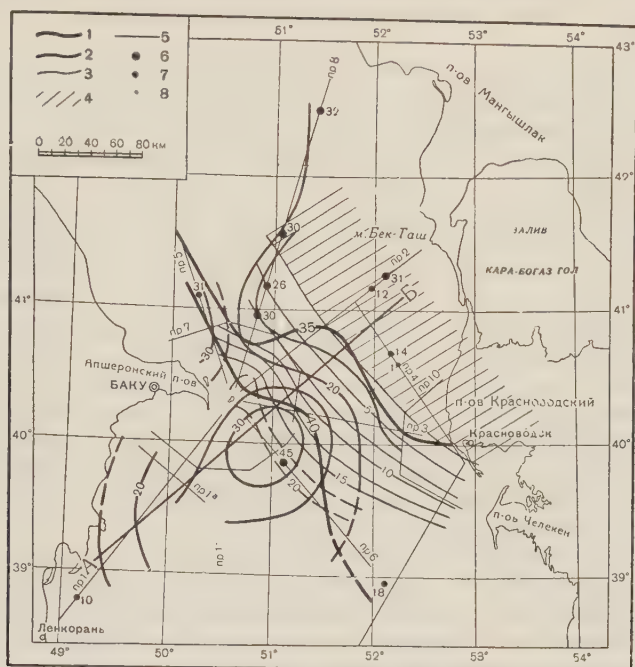


Рис. 1. Карта изоглубин поверхностей глубинных границ земной коры. 1 — изоглубин глубин поверхности Мохорсвиича в км, 2 — изоглубин глубин поверхности базальтсвого сля в км, 3 — изоглубин глубин поверхности кристаллического фундамента в км, 4 — платформенный участок, 5 — прсфили ГСЗ, 6 — глубины поверхности Мохорсвиича в км, 7 — глубины псверхности базальтового сля в км, 8 — глубины псверхности кристаллического фундамента в км

В области эпигерцинской платформы, граница которой хорошо очерчивается по мелкому залеганию поверхности кристаллического фундамента, глубинные границы залегают почти горизонтально. При переходе от плат-

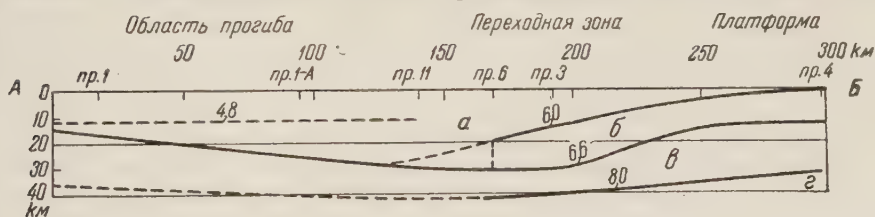


Рис. 2. Схематический разрез земной коры по линии АБ. а — осадочные породы, б — гранитный сль, в — базальтовый сль, г — подкорковый сль. Цифры — граничные скорости

формы к Каспийскому прогибу наблюдается резкий спуск поверхности фундамента и поверхности базальтового сля. Поверхность Мохоровичича испытывает сравнительно медленное погружение.

Из анализа разрезов и карт вырисовывается следующая схема строения земной коры центральной части Каспийского моря, показанная на рис. 2 (разрез дан по линии АБ на рис. 1).

В области платформы земная кора состоит из трех слоев: осадочного сля небольшой (2—3 км) мощности со скоростью около 3 км/сек, гранит-

ного слоя мощностью 10—15 км и базальтового слоя мощностью около 20—25 км. Толщина коры на платформе около 30—35 км.

В области перехода от платформы к прогибу резко увеличивается мощность осадочного слоя с малой скоростью и уменьшается толщина гранитного слоя.

В области собственно прогиба гранитный слой по сейсмическим данным не выделяется. Земная кора в этой области состоит из двух слоев: мощной (свыше 20 км) осадочной толщи с малой средней скоростью (3,5—4 км/сек) и базальтового слоя со скоростью 6,6 км/сек. Толщина коры порядка 40—45 км.

Отсутствие на сейсмических записях, полученных в юго-западной части района работ, волн, соответствующих гранитному слою, указывает на то, что в этой области либо нет гранитного слоя в обычном сейсмическом его понимании, либо он очень тонок и соответствующие ему волны не выделяются среди других групп волн. Этот факт заслуживает особого внимания и дальнейшего анализа.

Представляет интерес отмеченная по сейсмическим данным большая мощность осадочных пород с малой средней скоростью в области отсутствия или малой мощности гранитного слоя. Эта особенность строения земной коры, очевидно, характерна для особых зон альпийской складчатости, подвергавшихся интенсивному прогибанию в прошлом и испытывающих заметное прогибание и сейчас.

Дальнейшее изучение земной коры складчатых областей и прилегающих к ним платформенных участков даст возможность установить типы земной коры, характерные для районов с существенно различной геологической структурой. Установление связи типов разрезов коры с современными структурами позволит, очевидно, в будущем восстанавливать историю развития земной коры подобно тому, как сейчас по геологическим данным восстанавливается их геологическая история.

Поступило  
9 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Гамбургцев, ДАН, 87, № 6 (1952). <sup>2</sup> Г. А. Гамбургцев, П. С. Вейсман, Н. И. Давыдова, Ю. В. Тулина, Бюлл. сов. по сейсмол., № 3 (1957).  
<sup>3</sup> И. П. Косминская, Ю. В. Тулина, Изв. АН СССР, сер. гесфиз., № 7 (1957).  
<sup>4</sup> Е. И. Гальперин, И. П. Косминская, Изв. АН СССР, сер. гесфиз., № 3 (1958).

М. С. ДЮФУР, В. И. ДРОНОВ и Б. К. КУШЛИН

## К СТРАТИГРАФИИ ТРИАСА ЮГО-ВОСТОЧНОГО ПАМИРА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 VI 1958)

В последние годы геологические работы на Юго-Восточном Памире проводились силами Памирской экспедиции Таджикского геологического управления. Сотрудниками Музкольской геолого-съемочной партии (Ш. Ш. Деникаев и др.) в 1955 г. и Бадахшанской стратиграфической партии (М. С. Дюфур) в 1956 г. в кремнисто-известняковой свите триаса были собраны многочисленные пелециподы, относящиеся, по мнению Л. Д. Кипарисовой, к ладинскому ярусу среднего триаса.

Изучение ряда разрезов триаса в пределах Юго-Восточного Памира в 1956 г. позволило М. С. Дюфуру сделать вывод об отсутствии перерыва в отложении на границе перми и триаса и отнести кремнисто-известняковую свиту (включая и известняковые конгломераты) по возрасту к нижнему (?) + среднему триасу. Известняковые конгломераты, считавшиеся ранее базальными конгломератами верхнего триаса, рассматривались при этом как внутриформационные.

В 1957 г. детальное изучение разрезов триаса Юго-Восточного Памира было произведено сотрудниками Бадахшанской партии В. И. Дроновым и Б. К. Кушлиным.

В результате этих работ был фаунистически доказан ниже- + средне-триасовый возраст нижних горизонтов кремнисто-известняковой свиты. Данная свита была расчленена на пять пачек, которые удалось проследить на большей части территории Юго-Восточного Памира. Как в гальке, так и в цементе известняковых конгломератов была собрана фауна нижнего триаса, что окончательно подтвердило их внутриформационный характер.

В настоящей работе дается краткое описание стратиграфии триаса Юго-Восточного Памира с учетом полученных Бадахшанской партией новых данных. Приводимая в тексте фауна из сборов Бадахшанской партии была определена Б. К. Кушлиным под руководством Л. Д. Кипарисовой, которой авторы приносят свою искреннюю глубокую благодарность.

Триасовые отложения на Юго-Восточном Памире по литологическому составу весьма четко разделяются на две свиты, которые выдержаны в пределах всей рассматриваемой области. За этими свитами удобно закрепить следующие названия (снизу вверх): 1) кобригенская (кремнисто-известняковая) свита, 2) истыкская\* (песчаниково-сланцевая) свита.

Отложения кобригенской свиты на всей территории Юго-Восточного Памира совершенно согласно залегают на туфогенных породах, реже на известняках верхней перми. Представлена свита темно-серыми и черными плитчатыми известняками и кремнистыми известняками. Встречаются и самостоятельные горизонты кремней, приуроченные главным образом к верхней части свиты. Весьма характерно присутствие в нижней и средней частях свиты пачек известняковых конгломератов, являющихся по своему характеру внутриформационными. В гальках и в цементе известняковых

\* Термин «истыкские сланцы» впервые был применен к отложениям данной свиты С. И. Клунниковым и др. (4).

конгломератов, залегающих близ основания свиты, встречается многочисленная фауна нижнего триаса: *Flemingites* sp., *Pseudomonotis* (*Claraia*) cf. *orbicularis* Richt., *P.* (*Eumorphotis*) cf. *tenuistriata* Bitt., *P.* (*Eumorphotis*) *inaequicostata* Ben., *P.* (*Eumorphotis*) ex gr. *venetiana* (Hauer), *P.* (*Eumorphotis*) sp., *Anodontophora* cf. *fassaensis* Wissm., *A. canalensis* (Cat), *Myophoria* aff. *ovata* Goldf., *M. laevigata* Bitt., *Pecten* (*Velopecten*) *albertii* Goldf., *P.* (*Entolium*) sp. ind., *Avicula* sp., *Loxonema* sp.

В средней части свиты прослежен горизонт с многочисленными пелециподами рода *Posidonia*, которые характеризуют как анизийский, так и ладинский ярусы среднего триаса: *Posidonia pannonica* Mojs., *P. bosniaca* Bitt. (анизийский ярус), *P. wengensis* Wissm., *P. wengensis* var. *robusta* Kittl. (ладинский ярус). Несколько выше встречаются пелециподы, характерные лишь для ладинского яруса: *Daonella indica* Bitt., *D. pichleri* Mojs., *D. reticulata* Mojs., *Halobia* cf. *vixaurita* Kittl., *Entolium* sp.

В верхах свиты обнаружены уже пелециподы карнийского яруса верхнего триаса: *Halobia austriaca* Mojs., *H. pamirensis* Kipar., *H. comata* Bitt., *H. suessi* Mojs., *H. cassiana* Mojs., *H. charlyana* Mojs., *H. styriaca* Mojs., *H.* cf. *circumsulcatum* Kittl., *H. brachyotis* Kittl., *H. aff. tropitum* Kittl.

Таким образом, кобригенская свита охватывает по возрасту отложения от нижнего триаса до карнийского яруса верхнего триаса включительно.

Мощность кобригенской свиты колеблется в пределах от 45 м (северные склоны хр. Базар-дара) до 170 м и, возможно, несколько более (бассейн р. Кобриген на южном склоне хр. Базар-дара)\*.

На известняках и кремнях кобригенской свиты совершенно согласное, но с четкой границей залегает истыкская (песчаниково-сланцевая) свита. В сложении ее принимают участие черные, иногда зеленоватые с поверхности глинистые и алевроитистые сланцы с прослоями плотных кварцитовидных песчаников. Весьма характерно присутствие на плоскостях напластования различных флишевых фигур.

Фауна авторами была обнаружена только в нижней части свиты. В самом ее основании встречаются пелециподы *Monotis caucasica* Witt. и *Monotis salinaria* Bronn. Эта фауна указывает, скорее всего, на самые верхние карнийского яруса, а возможно — уже на норийский ярус верхнего триаса. Выше присутствуют формы, характерные для низов норийского яруса: *Halobia superbescens* Kittl., *H. fallax* Mojs., *H. plicosa* Mojs., *H. porica* Mojs., *H. septentrionalis* Smith., *H. lineata* Münst. (?), а также неопределимые остатки аммонитов.

В верхней части истыкской свиты в пределах Центрального Памира, а также в окраинных частях Юго-Восточного Памира (главным образом в бассейне р. Западный Пшарт) наблюдаются многочисленные остатки флоры преимущественно рэтского возраста\*\*, описанию которых была посвящена специальная работа В. Д. Принады (4).

Таким образом, истыкская свита охватывает отложения норийского и рэтского яруса верхнего триаса. В то же время вполне возможно, что самые верхи свиты, по крайней мере в некоторых районах, относятся уже к лейасу. Так, С. И. Клунников (3) указывал на находку верхнелейасовых пелеципод в отложениях данной свиты в Кызыл-рабатском районе.

Перекрывается истыкская свита в различных районах Юго-Восточного Памира отложениями разного возраста. В бассейне р. Гурумды на нее без видимого несогласия ложатся мощные песчаники и конгломераты лейаса

\* Мощная толща известняков триаса, описанная П. Д. Виноградовым в массиве Акташ на крайнем юго-востоке Памира, вероятно, может быть выделена в самостоятельную свиту. Вопрос о ее стратиграфическом положении будет рассмотрен в специальной статье.

\*\* Появление флоры в осадках рэта в пределах Центрального Памира может служить указанием на близость здесь береговой линии поздне триасового бассейна. Южная граница азиатской ветви Тетиса в пределах Индии также отмечается появлением в отложениях рэта флоры, представленной теми же формами, что и в Центральном Памире (6).

В некоторых других районах на отложениях данной свиты с угловым несогласием и базальными конгломератами залегают отложения средней и верхней юры.

Мощность истыкской свиты составляет 800—1000 м, в пределах хребта Базар-дара она увеличивается до 1500 м.

Бросается в глаза резкое несоответствие в мощностях истыкской свиты (норийский + рэтский ярусы верхнего триаса) и кобригенской свиты (нижний триас — карнийский ярус верхнего триаса). Малая мощность кобригенской свиты (45—170 м), в частности, явилась одним из факторов, заставлявших геологов в течение длительного времени отрицать присутствие отложений нижнего и среднего отделов триаса на Юго-Восточном Памире и предполагать длительный перерыв в осадконакоплении в триасе. В то же время необходимо отметить, что подобное же несоответствие в мощностях характерно и для триасовых отложений смежных с Юго-Восточным Памиром областей Гималаев. Так, в области Спити (Центральные Гималаи), по данным Д. Н. Вадиа (<sup>6</sup>), мощность нижнего триаса составляет всего 15 м (50 футов), среднего триаса 120 м (400 футов), тогда как верхне-триасовые отложения (даже исключая рэт) достигают мощности 850 м (2800 футов).

Малая мощность отложений нижнего и среднего триаса свидетельствует о резком замедлении погружения области Юго-Восточного Памира (как, очевидно, и всей Центрально-Азиатской ветви Тетиса) в ранне- и средне-триасовое время. В некоторые моменты, которые фиксируются в разрезе появлением известняковых конгломератов, происходила и полная остановка погружения, а может быть, наблюдались и кратковременные движения обратного знака. Однако эти движения не привели к перерыву в существовании морского режима на территории Юго-Восточного Памира.

Управление геологии и охраны недр при Совете  
Министров Таджикской ССР

Поступило  
26 VI 1958

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, 7. Триасовая система, 1947.  
<sup>2</sup> Г. А. Дуткевич, М. А. Калмыкова, Тр. Тадж.-Памирск. эксп. АН СССР 1934 г., в. 48 (1936). <sup>3</sup> С. И. Клунников, А. П. Недзвецкий, П. Д. Виноградов, там же, в. 64 (1936). <sup>4</sup> В. Д. Принада, Тр. Тадж.-Памирск. эксп., 1932 г., в. 9. (1934). <sup>5</sup> В. П. Ренгартен, Тр. Тадж.-Памирск. эксп. 1933 г., в. 22 (1935). <sup>6</sup> D. N. Wadia, Geology of India, London, 1944.

М. Е. ЗУБКОВИЧ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНХИЛИОФАУНЫ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЙ ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 1 II 1958)

При стратиграфическом расчленении разреза и обосновании объема отдельных стратиграфических единиц иногда не только сами по себе комплексы ископаемых, литологическая характеристика отложений, фациальные переходы, границы перерывов и т. д., но и восстанавливаемые по совокупности данных изменения палеогеографической обстановки, приуроченные к определенным рубежам, могут служить дополнительным подтверждением тех или иных выводов. С таким случаем нам пришлось столкнуться при расчленении палеоценовых и эоценовых отложений Сталинградского Поволжья<sup>(1)</sup>. В этих отложениях комплексы конхилиофауны имели довольно четкую характеристику, позволяющую судить о времени их существования, в то время как флористические комплексы не давали такой определенности. Но изменения в комплексах и фауны и флоры, приуроченные к одному рубежу и свидетельствующие о сходной смене физико-географических условий, явились дополнительным подтверждением границы между указанными отделами палеогена. Для суждения об этом по фауне необходимо было получить данные о батометрических условиях бассейнов двух соседних эпох (чтобы представить степень однотипности сравнимых бассейнов) и их климатических особенностях.

Разумеется, что восстановление палеогеографической обстановки, помимо использования в стратиграфических целях, имеет и значительный самостоятельный интерес. Реконструкция климатических условий по данным конхилиофауны для палеоценовой эпохи в нашем регионе была проведена А. В. Нечаевым<sup>(2)</sup>, и его выводы позволили тесно связать в возрастном отношении верхнепалеоценовые отложения Поволжья и Парижского бассейна. Для последнего района аналогичное восстановление климатических условий было произведено значительно позже Фаршадом<sup>(3)</sup>.

Как А. В. Нечаев, следовавший за Семпером<sup>(3)</sup>, так и Фаршад при палеоклиматологических реконструкциях исходили из процентного соотношения отдельных групп родов, различающихся по своей термсфильности (принимаемой такой же, как и у современных представителей тех же родов). Применение принципа актуализма в данном случае в пределах кайнозоя можно считать вполне оправданным, однако выводы о палеоклиматических условиях только на основании наличия группы с большим процентом характерных для определенной обстановки представителей вряд ли закономерны, так как случайное попадание хотя бы единственного представителя рода с термофильной характеристикой, отличной от соответствующей характеристики у ведущей группы, может существенно нарушить процентные отношения между группами. Кроме того, остается необъяснимым совместное нахождение типичных представителей, характеризующих резко различные климатические условия, как, например, тропические и бореальные. В своих построениях (см. рис. 1) мы приняли термофильность отдельных групп родов, исходя из данных по современной фауне, но помимо качественной характеристики ввели и количественную, а именно: учли число видов и разновидностей у отдельных родов в каждой группе из палеоценовых и эоценовых отложений и частоту встречаемости экземпляров для представителей каждого рода. Для сравнения на схеме приведены и процентные соотношения между отдельными группами.

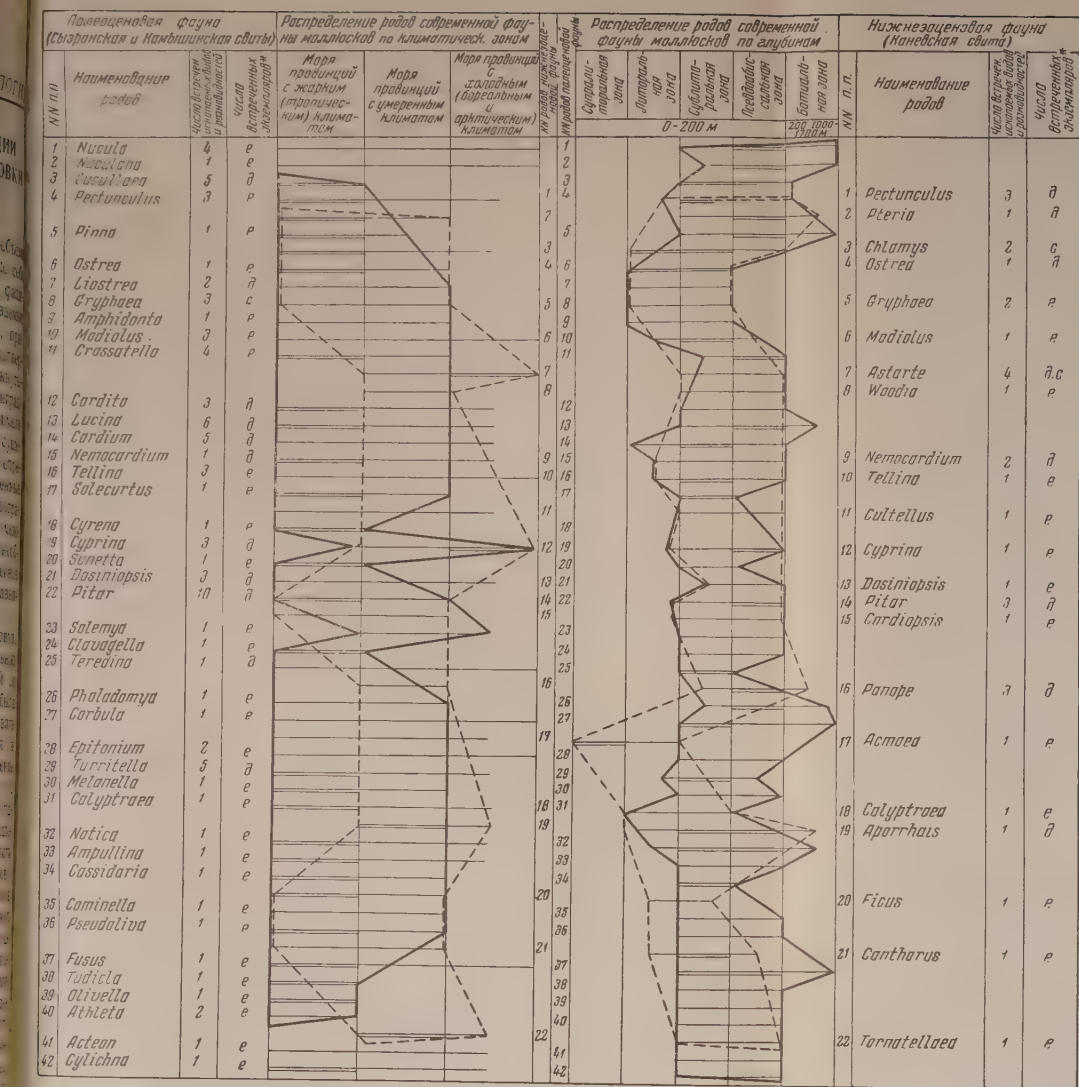


Рис. 1. Климатические и батометрические условия палеоценового и нижнеэоценового бассейнов района сближения Волги и Дона, восстанавливаемые по фауне моллюсков. а — интервал распространения, б — интервал характерного распространения, в — контур диапазона распространения для палеоценовых родов, г — контур распространения для нижнеэоценовых родов

Палеоценовый бассейн (теплый субтропический климат, приближающийся к тропическому) | Нижнеэоценовый бассейн (теплый климат, приближающийся к умеренному)

#### Фаунистические данные

Породы, характерные для теплых тропических морей 7 (16,7 %). Значительное количество видов, количество экземпляров от единицы до нескольких десятков

Породы, характерные для теплых и умеренных морей 13 (31,0%). Значительное количество видов, много экземпляров

Породы, характерные для умеренных морей

Породы, характерные для умеренных и холодных морей 2 (4,7%)

Породы, характерные для холодных морей

Породы, характерные для морей всех климатических провинций 20 (47,6%). Много видов, количество экземпляров от единиц до массового появления устрицы

Всего 42 (100%)

Породы, характерные для теплых тропических морей

Породы, характерные для теплых и умеренных морей 7 (31,8%)

Породы, характерные для умеренных морей 2 (9,1%)

Породы, характерные для умеренных и холодных морей 4 (18,2%). Значительное количество экземпляров и видов

Породы, характерные для холодных морей

Породы, характерные для морей всех климатических провинций 9 (40,9%). Много видов, колич. экземпляров от единиц до сотен

Всего 22 (100%)

#### Батометрические условия

Область материковой ступени, исключая материковый склон и супралиторальную зону

Область материковой ступени, исключая материковый склон

Примечание. Роды, распространенные во всех климатических провинциях, в графике не учитываются.

с.  
предс.

вителей каждого рода. Для сравнения на схеме приведены и процентные соотношения между отдельными группами.

Из рис. 1 видно, что как палеоценовую, так и в эоценовую эпохи очень широко были распространены космополиты, хотя и относящиеся к различным родам. За ними по удельному весу располагается группа, представленная родами, распространенными и в теплом, и в умеренном климате. Эта группа почти одинаково представлена как в палеоценовое, так и в нижнеэоценовое время, что свидетельствует о том, что в общем для них были характерны приблизительно одинаковые климатические условия. Следующие группы, близкие по своему объему и по приуроченности видового разнообразия и большого количества индивидуумов, в тех и других отложениях качественно совершенно различны. Они-то и придают субтропический и даже несколько тропический отпечаток климатическим условиям палеоценового бассейна и отпечаток более умеренного климата — условиям нижнеэоценового бассейна. Разнообразие видового состава и большое количество встречаемых в этих группах экземпляров говорит о наличии наиболее благоприятных условий для их представителей в соответствующую эпоху, а следовательно, подтверждает достоверность предлагаемой реконструкции климатических условий и их изменений.

Нахождение в обществе представителей, характерных для смежных по термофильности групп, может указывать на несколько большую приспособленность отдельных родов к изменению температуры в прошлом. Нахождение же единичных представителей из резко отличных по термофильности групп (необходимо помнить, что, мы имеем дело с ориктоценозами), можно рассматривать как результат случайного попадания, в первую очередь, видимо, за счет заноса течениями. О наличии течений свидетельствует «линейное» распространение некоторых групп моллюсков в каневской свите. В вольских слоях сызранской свиты среди стеногалинных комплексов встречаются цирены, явно сюда занесенные, так что привнос и пересотложение, несомненно, имели место в данных бассейнах.

Различия температурных характеристик палеоценового и нижнеэоценового бассейнов, а равно и их батометрических условий, для наглядности показаны на схеме в виде графика (см. рис. 1).

Интересно отметить, что реконструкция климатических условий верхнего эоцена и первой половины палеогена для области, включающей и наш район, на основании сопоставления распространения глауконитовых формаций и климатической приуроченности зон современной глауконитизации<sup>(5)</sup> дает в общем сходную картину. Для нашего района в среднем получается климатическая обстановка, соответствующая современному тропическому и средиземно-морскому поясам, в которой мог развиваться тепловодный морской бассейн с летней температурой на поверхности, превышающей 15°.

Фауна моллюсков, как более тонкий индикатор изменения климатических условий, не только подтверждает эту общую обстановку, обусловленную соответствующим географическим положением рассматриваемых бассейнов в палеогене, но и может указывать на такие изменения в климатических условиях (мы полагаем<sup>(1)</sup>, что они были вызваны в начале нижнего эоцена распространением в данном районе холодных течений), которые не находят отражения в документах неживой природы.

Таким образом, количественная характеристика отдельных групп поможет сделать качественную более убедительной и найти истолкование наблюдаемым отклонениям. Поэтому она должна являться обязательной при проведении палеоклиматологических реконструкций по данным конхилиофауны.

Поступило  
1 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Е. Зубкович, ДАН, 108, № 4, (1956). <sup>2</sup> А. В. Нечаев, Тр. Общ. естествоп. Казанск. унив., 32, № 1 (1897). <sup>3</sup> M. S e m p e r, Zs. d. deutsch. geol. Gesellsch., (1896). <sup>4</sup> H. F a r s h a d, Mém. Soc., Géol. de France, nouv. sér., 13, fasc. 4, mém. 30 (1936). <sup>5</sup> Н. С. Шатский, Совещ. по осадочным породам, в. 2 (1955).

Н. Н. ЛАПИНА

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ КАРБОНА УСТЬЯ р. ЛЕНЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 VI 1958)

На основании монографического изучения брахиопод, собранных летом 1957 г. Е. М. Люткевичем и В. Д. Никифоровой из разреза осадочной толщи северной части Хараулахских гор, вскрытой на правом берегу устья Лены непосредственно выше мыса Крестах, выявилось развитие в Северном Хараулахе отложений, по возрасту соответствующих верхам визейского и намюрского яруса и среднего карбона.

Отложения верхов визейского яруса и намюра обнимают по мощности пятидесятиметровый интервал разреза, представлены известняками и залегают, по представлениям Е. М. Люткевича и В. Д. Никифоровой, непосредственно под крестяхской (по А. А. Межвилку<sup>(3)</sup>) конгломератовой свитой. Возраст отложений этого пятидесятиметрового интервала разреза и в том числе отложений, непосредственно подстилающих крестяхскую конгломератовую свиту, по брахиоподам в целом определялся А. П. Родом (сборы А. А. Межвилка, 1953—1954 гг.) как турне — визе, на основании чего, а также на основании прежних определений брахиопод по сборам ряда предшествующих исследователей (А. И. Гусев, С. С. Флейшман) складывалось представление о развитии в Северном Хараулахе из нижнекаменноугольных отложений только отложений турнейского и визейского ярусов, причем последних соответствующих скорее всего его нижней части. Имеющаяся у нас фауна брахиопод, позволяющая говорить о развитии в рассматриваемом районе верхней части визе, а также намюра, представлена следующими формами: *Diaphragmus elegans* Weller (много), *Antiquatonia* ex gr. *hindi* (Mair — Wood), *Spirifer logani* Hall., *Spirifer increbesceformis* sp. nov.

Отложения среднего карбона, представленные черными глинистыми сланцами и алевролитами и выделенные А. А. Межвилком<sup>(1)</sup> в тиксинскую свиту, залегают непосредственно над крестяхской конгломератовой толщей с фауной разного возраста, обнимающего стратиграфический интервал от силура до нижнего карбона включительно. Мощность среднекаменноугольных отложений около 800 м\*. Изученная брахиоподовая фауна происходит преимущественно из нижней половины тиксинской свиты, представлена следующими видами: *Chonetes* ex gr. *carboniferus* Keyes (много), *Buxtonia* sp., *Linoproductus* ex gr. *neffedievi* (Vern.), *Dictyoclostus taiyuanfuensis* (Grabau) var. *tareiaensis* Ein., *Spirifer* cf. *baidatschensis* Lapina (очень много), *Spirifer* cf. *occidentalis* Girty, *Neospirifer* (?) *americanus* sp. nov.

Интересно отметить, что впервые мнение о среднекаменноугольном возрасте этих отложений было высказано еще Ф. Н. Чернышевым, который определял фауну по сборам Э. В. Толля 1883 г. и еще раньше по сборам

\* Не исключена возможность несколько завышенной оценки их мощности ввиду неясности пока положения подошвы верхнего карбона из-за недостатка фаунистического материала.

А. Бунге. Эта точка зрения, впоследствии опровергавшаяся рядом исследователей, начинает завоевывать общее признание. Основная причина различного толкования возраста хараулахской фауны из рассматриваемой части разреза состоит в том, что эта фауна в общем мало похожа на ту, хорошо известную среднекаменноугольную фауну, которая широко распространена в западных районах развития этих отложений, в частности на Карале, в Подмосковье и Донбассе. Но она так же мало похожа на ту, которая присутствует в непосредственно выше залегающих определенно нижнепермских отложениях как самого Хараулахского хребта, так и в синхроничных им отложениях ближайших арктических районов (Новая Земля, Таймыр). Сравнение нашего материала по возможности со всеми известными в литературе и коллекциях привело нас к выводу о том, что эта фауна обнаруживает в целом наибольшее сходство с брахиоподовой фауной нижней части пенсильванской системы Северной Америки, но содержит, как видно из списка, и некоторые элементы европейских фаун. Характерной чертой рассматриваемого комплекса является, как видно из приведенного списка, полное отсутствие в нем такой характернейшей и повсеместно распространенной в среднем карбоне группы брахиопод, какой являются хориститы. Таким образом, весь изученный брахиоподовый комплекс токсинской группы при всем своем своеобразии в целом все-таки определенно свидетельствует о среднекаменноугольном ее возрасте. Вполне возможно, что самые верхние слои разреза могут быть отнесены к верхнему карбону. Этот вопрос может быть решен только в результате тщательной монографической обработки всей брахиоподовой послойно собранной фауны из этой части разреза, а именно — брахиоподовой, потому что другие группы фауны в этом разрезе сравнительно немногочисленны, а фораминифер нет совсем.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геолого-разведочный нефтяной институт

Поступило  
26 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. З и м к и н, Материалы по геологии и полезным ископ. Северо-востока СССР, 11 (1957). <sup>2</sup> Н. Н. Л а п и н а, Тр. ВНИГРИ, в. 108 (1957). <sup>3</sup> А. А. М е ж в и л к, АН, 108, № 2 (1956).

А. А. НИКОНОВ и Е. А. ЧЕРЕМИСИНОВА

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОЗДНЕ- И ПОСЛЕЛЕДНИКОВЫХ МОРСКИХ БАССЕЙНАХ НА ЗАПАДЕ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 VI 1958)

Современный мезорельеф, формирование и распределение комплексов ледниковых отложений на Кольском п-ве, как и в других окраинных частях Фенноскандии, определялись в позднеледниковое время тесным взаимодействием исчезающего ледникового покрова, изостатических поднятий и колебаний уровня океана. С этой точки зрения особый интерес представляет весьма слабо изученная до сих пор западная материковая часть Кольского п-ва. Комплексные исследования последних лет, с использованием геоморфологического, стратиграфического, литологического и палеонтологического методов, позволили выяснить ряд вопросов, касающихся распространения и условий существования здесь поздне- и послеледниковых бассейнов и существенно дополнить прежние данные (<sup>1-5</sup>).

Осадки поздне- и послеледниковых морских водоемов распространены в виде сужающихся от 6 до 1 км полос по депрессиям, вытянутым с запада и юго-запада на восток и северо-восток и занятым в настоящее время рр. Лоттой, Нотой и их притоками Яури-йоки и Гирвас. Они обнаружены во всем протяжении р. Лотты (в пределах СССР), уменьшаясь в мощности к впадению в море (верховью (от нескольких десятков до 10—15 м), а в нижнем и среднем течении р. Яури-йоки, в верховьях р. Паатсо-йоки и по р. Наутси — до абсолютной высоты 115—120 м.

По характеру залегания, механическому составу и текстурным особенностям выделяются три хорошо выдержанные на изученной территории толщи: 1) ленточные глины, 2) слоистые глины, суглинки и супеси, 3) тонкозернистые пески и супеси. Эти толщи осадков относятся к двум комплексам — Портландия и Фолас.

Комплекс Портландия. Самое низкое стратиграфическое и гипсометрическое положение занимают ленточные осадки, которые встречаются исключительно в осевых частях крупных депрессий, полосами шириной до 1—2 км. Представлены они глинами синего, в верхних частях иногда коричневого цвета, пластичными, с четкой горизонтальной или слабоизогнутой ленточностью. Толщина лент, отличающихся по механическому составу, колеблется от долей миллиметра до 2 мм. В периферических частях местонахождения ленточных отложений, особенно на крайнем западе, глины сменяются супесями и реже тонкозернистыми песками. В долинах рр. Лотты и Яури-йоки максимальные отмеченные мощности ленточных отложений составляют 4—5 м, а их выклинивание зафиксировано на высоте 105—110 м.

Выше залегает толща осадков, в которой чередуются пропластки серых или коричневых глин с коричневыми суглинками, супесями и реже песками. Пески и супеси приурочены на периферии к нижним частям разрезов, а в осевых частях депрессии слагают верхи толщи, перекрывая более глинистые осадки. Подобные отложения занимают большие площади по сравнению с ленточными, но мощность их также не превышает 3—5 м.

В верхней части ленточных глин и в залегающей на них толще слоистых лин, суглинков и супесей найден пресноводно-солонатоводный комплекс диатомовых, характерный для моря Портландия\* (табл. 1).

Таблица 1

| Вид                                                          | Солоноводные и морские | Пресноводные и пресноводно-солонатоводные | Планктонные | Обрастания и донные | Встречаемость |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------|-------------|---------------------|---------------|
| <i>Actinocyclus scabrosus</i> Östr.                          |                        | +                                         | +           |                     | Единично      |
| <i>A. italica</i> (Ehr.) Ktz.                                |                        | +                                         | +           |                     |               |
| <i>Tetracyclus lacustris</i> Ralfs.                          |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Fragilaria brevistriata</i> var. <i>subcapitata</i> Grun. |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>F. lapponica</i> Grun.                                    |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>F. pinnata</i> Ehr.                                       |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Eunotia ulna</i> (Nitzsch.) Ehr.                          |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>E. faba</i> (Ehr.) Grun.                                  |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>E. praerupta</i> Ehr. + var. var.                         |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Frustulia vulgaris</i> Thw.                               |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Navicula tuscula</i> (Ehr.) Grun.                         |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Pinnularia lata</i> (Breb.) W. Sm.                        |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>N. microstrauron</i> (Ehr.) Cl.                           |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Amphora ovalis</i> Ktz. + var. var.                       |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Nymphaea aspera</i> (Ehr.) Cl.                            |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>N. lanceolata</i> (Ehr.) V. H.                            |                        | +                                         |             | +                   |               |
| <i>Actinocyclus sulcatus</i> (Ehr.) Ktz.                     | +                      |                                           | +           |                     |               |
| <i>Actinocyclus undulatus</i> (Bail.) Ralfs                  | +                      |                                           | +           |                     |               |
| <i>Amphodiscus radiatus</i>                                  |                        |                                           |             |                     |               |
| var. <i>arctica</i> Grun.                                    | +                      |                                           | +           | +                   |               |
| <i>Amphodiscus arcuatus</i> (Lyngb.) Ktz.                    | +                      |                                           |             | +                   |               |
| <i>Trachyneis aspera</i> (Ehr.) Cl.                          | +                      |                                           |             | +                   |               |
| <i>Diploneis interrupta</i> (Ktz.) Cl.                       | +                      |                                           |             | +                   |               |
| <i>D. Smithii</i> (Bred.) Cl.                                | +                      |                                           |             | +                   |               |
| <i>Nitzschia granulata</i> Grun.                             | +                      |                                           |             | +                   |               |
| <i>N. navicularis</i> (Bred.) Grun.                          | +                      |                                           |             | +                   |               |
| <i>Amphodiscus echeneis</i> Ehr.                             | +                      |                                           |             | +                   |               |

В составе комплекса формы различной экологии и происхождения:

1. Пресноводные виды аркто-альпийской природы, обитающие в прибрежной, мелководной зоне озер и рек севера (*Tetracyclus lacustris*, *Eunotia faba*, *E. praerupta*, *Fragilaria lapponica*, *Frustulia vulgaris*, *Pinnularia lata*).

2. Солоноводные и морские элементы — обитатели литорали: *Trachyneis aspera*, *Diploneis interrupta*, *D. Smithii*, *Nitzschia granulata*, *N. navicularis*.

Первая группа количественно преобладает. Море Портландия в бассейне Лотты было сильно опреснено.

В пылевых спектрах осадков Портландия преобладает пыльца травянистых и кустарничковых растений (карликовая береза 46—75%, бересковые 6—7%). Встречена пыльца полыней, лебедовых. Состав спорогат — много зеленых мхов, папоротников (*Polypodiaceae*) и плаунов. Такой состав свидетельствует об открытом редколесном или безлесном ландшафте окружающих пространств с зарослями карликовой березы, с развитым травянистым и моховым покровом.

Постепенность перехода ленточных осадков в вышележащую толщу, сходство их гранулометрического и химического составов, постепенное увеличение количества солоноводных видов диатомовых — все это позволяет говорить о постепенном проникновении в приледниковый бассейн соле-

\* Диатомовые анализы произведены Е. А. Черемисиновой, отчасти Г. Ц. Лак и П. Жузе, пылевые — Р. М. Лебедевой, А. Н. Мухачевой и Н. Д. Агаповой.

ных вод трансгрессии Портландия. Осолонение, однако, не зашло далеко из-за большой длины заливов, их малой ширины и глубины и усиленного поступления талых ледниковых вод. Это согласуется с данными Г. И. Горецкого по Туломе (2).

Изучение условий залегания осадков, их гранулометрического состава и фациальных изменений, подтвержденное механическими анализами, показывает, что накопление отложений происходило в прибрежных частях залива преимущественно за счет перемыва моренного и принесенного талыми ледниковыми водами материала, а в центральных частях — путем осаднения ледниковой мути. После максимального распространения трансгрессии, зафиксированного в сохранившихся во многих местах береговых формах, море Портландия начало отступать (регрессия Литторина океаника), что привело к более песчанистому составу верхних горизонтов в осевых частях заливов и увеличению прибрежных пресноводных видов диатомовых.

**Комплекс фолас.** Осадки третьей толщи залегают узкими (до 1 км) полосами исключительно в осевых частях депрессий, будучи частично вложены в вышеописанные отложения. Они представлены песками серого цвета, преимущественно тонкозернистыми, однородными, с четкой мелко-косо-волнистой слоистостью прибрежного типа, реже с параллельной горизонтальной или волнистой слоистостью. Мощность их достигает местами 15—20 м. Кверху они нередко переходят в слоистые суглинки и толщи глины мощностью 1—3 м. Кровля этого комплекса прослеживается хорошо повышаясь с 80 м в низовьях р. Лотты до 120 м в ее верхнем течении.

Комплекс диатомовых в этих осадках состоит из следующих видов (табл. 2).

Таблица 2

| Вид                                                   | Солоноводные и морские | Пресные и пресноводно-солонowodные | Планктонные | Обрастания и донные | Встречаемость |
|-------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------|---------------------|---------------|
| <i>Melosira sulcata</i> (Ehr.) Ktz.                   | +                      |                                    | +           |                     | единично      |
| <i>Coscinodiscus</i> sp.                              | +                      |                                    | +           |                     | единично      |
| <i>Grammatophora</i> sp.                              | +                      |                                    |             | +                   | единично      |
| <i>Cocconeis scutellum</i> var. <i>parva</i> Grun.    | +                      |                                    |             | +                   | редко         |
| <i>C. scutellum</i> var. <i>stauroneiformis</i> Grun. | +                      |                                    |             | +                   | единично      |
| <i>Diploneis Smithii</i> f. <i>rhombica</i> Mer.      | +                      |                                    |             | +                   | часто         |
| <i>Trachyneis aspera</i> (Ehr.) Cl.                   | +                      |                                    |             | +                   | часто         |
| <i>Synedra tabulata</i> (Ag.) Ktz.                    | +                      |                                    |             | +                   | единично      |
| <i>Nitzschia granulata</i> Grun.                      | +                      |                                    |             | +                   | редко         |
| <i>N. navicularis</i> (Breb.) Grun.                   | +                      |                                    |             | +                   | часто         |
| <i>Campylodiscus echeneis</i> Ehr.                    | +                      |                                    |             | +                   | часто         |
| <i>Melosira undulata</i> (Ehr.) Ktz.                  |                        | +                                  | +           |                     | единично      |
| <i>M. distans</i> (Ehr.) Ktz.                         |                        | +                                  | +           |                     | единично      |
| <i>M. scabrosa</i> Östr.                              |                        | +                                  | +           |                     | единично      |
| <i>Tetracyclus lacustris</i> Ralfs.                   |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Fragilaria lapponica</i> Grun.                     |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Eunotia faba</i> (Ehr.) Grun.                      |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>E. tetraodon</i> Ehr.                              |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Gyrosigma attenuatum</i> (Ktz.) Rhb.               |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Navicula pupula</i> Ktz.                           |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Pinnularia borealis</i> Ehr.                       |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>P. gibba</i> Ehr.                                  |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Cymbella aspera</i> (Ehr.) Cl.                     |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Epithemia argus</i> Ktz.                           |                        | +                                  |             | +                   | единично      |
| <i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grun.              |                        | +                                  |             | +                   | единично      |

Во флоре диатомовых много солоноводно-морских видов — обитатели литорали и верхней сублиторали; из них часто встречаются: *Diploneis Smithii* f. *rhombica*, *Trachyneis aspera*, *Nitzschia navicularis*, *Campylodiscus echeneis*.

Впервые появляются морские: *Coscinodiscus* sp., *Grammatophora* sp.

и солоноводно-морские: *Cocconeis scutellum* с разновидностями var. parva и var. stauroneiformis, *Diploneis Smithii* f. rhombica, *Synedra tabulata*. Это говорит об увеличении солености в море Фолас и более благоприятном температурном режиме вод по сравнению с морем Портландия. Глубина моря Фолас в низовьях Лотты не превышала 40—45 м, в верховьях она была значительно меньше. В западных, наиболее удаленных от открытого моря участках комплексы диатомовых почти нацело представлены пресноводными видами. Такое изменение состава диатомовых отражает естественную для данной палеогеографической обстановки дифференциацию вод.

В пыльцевых спектрах преобладает пыльца древесных пород (66%; среди них сосна 60—80%, береза типа *Albae* 20%). Пыльца травянистых (злаки) и кустарничковых растений составляет 22%; содержание спор всего 12%. Состав пыльцы свидетельствует о значительном улучшении климата и распространении в бассейне р. Лотты сосново-березовых лесов.

Песчаный состав, однородность, отсортированность, четкая косо-волнистая слоистость прибрежного типа, плохая в ряде случаев сохранность диатомовых и их прибрежный характер, а также генетические соотношения водно-ледниковых и морских осадков в западных частях территории позволяют говорить о том, что основная масса осадков образовалась в прибрежных участках трансгрессировавшего моря за счет материала, выносившегося флювиогляциальными потоками. Глинистый состав и параллельная горизонтальная или слабоволнистая слоистость в верхах толщи указывает на увеличение глубин бассейна, последующая регрессия которого происходила на изученной территории, по всей вероятности, ускоренными темпами.

Более поздние трансгрессии изученной территории не достигали.

Прослеживание морских террас, верхних границ отдельных толщ и верхней морской границы вдоль депрессии р. Лотты с несомненностью показало, что их абсолютные высоты увеличиваются с востока на запад. Верхняя морская граница, оставленная морем Портландия, определяемая по наличию клиффов, береговых валов, валунных мостовых, границе смытого моренного покрова, поднимается от 105—106 м над уровнем моря у оз. Водозеро до 125—130 м у государственной границы СССР, т. е. на протяжении 100 км на 20—25 м. Полученные цифры хорошо согласуются с данными по соседним территориям (<sup>2</sup>, <sup>4-6</sup>) и позволяют заполнить пробел в определении суммарного поднятия западных частей Кольского п-ва на западе в послеледниковое время.

Геологический институт Кольского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. А п у х т и н, Матер. по геол. и полезн. ископ. сев.-зап. СССР, 1 (1957).  
<sup>2</sup> Г. И. Г о р е ц к и й, Пробл. физ. геогр., 10 (1941). <sup>3</sup> М. А. Л а в р о в а, Изв. Всесоюзн. геогр. общ., 79, № 1 (1947). <sup>4</sup> А. А. П о л к а н о в, Междунар. асс. по изуч. четвертичн. периода, в. 3 (1937). <sup>5</sup> V. Т а п п е r, Fennia, № 33 (1913). <sup>6</sup> V. Т а п п е r, Bull. Comm. Geol. Finl., № 115 (1936).

Ю. Н. ХИЛЬТОВ

## ГЛАВНЕЙШИЕ ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВ

(Представлено академиком А. А. Полкановым 23 VI 1958)

Среди кимберлитовых тел Якутии и многих других областей их развита выделяются жерловая и дайковая фации этих своеобразных изверженных пород. К жерловой фации принадлежат широко известные кимберлитовые трубки, к дайковой фации относятся жильные и дайковые тела кимберлитов. Многие исследователи (<sup>1-4</sup>) ранее неоднократно указывали, что трубки образуются в несколько приемов, однако до настоящего времени остаются невыясненными причины и характер этого явления. В предлагаемой статье на основе петрологических исследований кимберлитов Якутии рассматриваются главные этапы истории развития и механизм формирования кимберлитов жерловой фации.

Кимберлиты, слагающие трубчатые тела, содержат родственные включения так называемых кимберлитов в кимберлите, являющихся, по существу, автолитами, образованными единой магмой. Они нередко представляют сложные образования, в которых ядра, сложенные ранним кимберлитом, окружены несколькими последовательными оболочками более поздних. Каждая оболочка соответствует определенному этапу формирования кимберлитов и отражает особенности условий кристаллизации в определенном момент. Изучение серий кимберлитов и закономерностей последовательности их образования позволяет восстановить историю развития и механизма формирования кимберлитовых тел.

Наиболее ранними по времени образования являются слюдяные кимберлиты в кимберлите, образующие ядра сложных автолитов. Наблюдается по крайней мере две их генерации, причем более поздняя обеднена флюидом. Слюдяные разновидности сменяются далее оболочками собственно кимберлитов, приближающихся по составу к оливиновым пикритовым порфиритам. Среди них выделяются несколько одновременных последовательных генераций (до четырех), общей характерной чертой которых является наличие нескольких поколений вкрапленников, образующих прерывистые серии. Автолиты заключены в кимберлитах типа оливиновых пикритовых порфиритов, которые выполняют полностью трубки или входят в состав обломочного материала брекчий. Для кимберлитовых брекчий также устанавливается несколько возрастных групп, причем их ранние разновидности (обычно мелкообломочные) присутствуют в виде блоков обломков в более поздних, обломочный материал цементируется магматическими кимберлитами.

Изучением родственных включений и пород, выполняющих трубки, устанавливается, что в истории своего развития кимберлиты жерловой фации проходят две стадии — собственно магматическую и экстривную.

Собственно магматическая стадия подразделяется на два последовательных этапа. В первый ее этап расплав, находящийся

магматической камере, в результате медленного охлаждения начинается кристаллизацию, которая протекает в условиях относительно высоких температур и весьма высоких давлений. В обстановке почти полной замкнутости магматической системы при высоком внешнем давлении легколетучие компоненты расплава, в частности вода и калий, входят в решетку кристаллизующихся фаз, обуславливая формирование магнезиальных слюд. Это согласуется с тем обстоятельством, что верхний температурный предел стойкости флогопита лежит выше  $1000^{\circ}$  и медленно возрастает с давлением<sup>(6)</sup>, т. е. повышение давления газовой фазы расширяет область его стабильности. Тем самым создаются специфические условия, определяющие возникновение в определенных участках расплава ядер слюдчатых кимберлитов в кимберлите. Последующее передвижение магматического расплава, содержащего эти включения, в более холодные зоны приводит к тому, что в условиях относительно быстрого охлаждения равновесие между включениями и расплавом не достигается. Включения не перерабатываются магмой, а служат центрами усиленной кристаллизации, в результате чего на них нарастает оболочка кимберлита новой генерации, предохраняющая ядра от взаимодействия с магмой.

Второй этап магматической стадии характеризуется формированием собственно кимберлитов (оливиновых пикритовых порфиритов) с незначительным содержанием, а часто полным отсутствием флогопита. Прекращение обильного выделения флогопита, который ранее являлся преобладающей фазой, объясняется резким падением внешнего давления за счет перемещения магмы к поверхности при сохранении достаточно высоких температур. В этих новых условиях летучие компоненты расплава не входят в состав образующихся минералов, что приводит к кристаллизации магнезиального оливина.

Движение магмы из глубин в верхние горизонты земной коры носит прерывистый пульсационный характер, т. е. она перемещается повторяющимися толчками, прерывающимися остановками. Очередное передвижение магмы, содержащей ранее образовавшиеся включения кимберлитов, нарушает равновесие их с расплавом. При относительно быстром охлаждении и кристаллизации в неравновесных условиях формируется очередная стадия кимберлита в кимберлите и возникают образования по типу бронированных реликтов. Каждый раз при новом перемещении магмы к поверхности понижается окружающая температура и внешнее давление. Характерным представляется возникновение в этих условиях гигантско-порфировых структур с несколькими генерациями вкрапленников, что отражает прерывистый характер процесса кристаллизации. Магматическая система в целом на всем протяжении второго этапа остается относительно закрытой для газовой фазы.

Собственно магматическая стадия не исключает возможности образования брекчиевых текстур,— напротив, дробление стенок и явления авторекристаллизации для нее обычны и вполне закономерны. Это обстоятельство приводит к появлению брекчиевидных разновидностей пород, заключенных в оболочках магматических кимберлитов.

Экструзивная стадия в свой ранний этап характеризуется формированием очага взрыва, причем его заложение происходит на сравнительно небольшой глубине. Резкое понижение внешнего давления, вызывающее интенсивную магматическую дистилляцию, влечет за собой накопление газовой фазы в верхних частях магматической камеры. Увеличение упругости паров и превышение внутреннего давления над давлением перекрывающих пород приводит к взрывным явлениям. Вслед за взрывом взрывом осуществляется поднятие к поверхности магмы, которая здесь быстро охлаждается и цементирует обломочный материал.

Во второй этап экструзивной стадии вслед за первым взрывом происходит пад давления в камере. В результате удаления из расплава летучих и резкого понижения температуры вследствие потери тепла системой и охлаж-

дения расплава обильными ксенолитами возрастает вязкость магмы, и при быстром застывании образуется пробка, закупоривающая верхнюю часть жерла. Тем самым создаются условия для повторного повышения под давлением упругости паров, поступающих по магматическому каналу, с последующим взрывом и дроблением более ранней брекчии. Периодическая закупорка жерла, сопровождающаяся повышением давления в очаге взрыва и взламыванием ранее образовавшихся пород, приводит к формированию сложных многократных брекчий. На всем протяжении рассмотренной стадии магматическая система остается лишь относительно закрытой, периодически переходя в полностью открытую в момент взрыва.

Экструзивная стадия в истории формирования кимберлитов в ряде случаев может ограничиться развитием лишь раннего своего этапа или полностью отсутствовать, что приводит к появлению тел, выполненных магматическими кимберлитами. Ее исчезновение вызывается тем обстоятельством, что формирование кимберлитовых тел может происходить без взрыва, а поднятие магмы к поверхности может осуществляться без участия газовой фазы, как результат ее собственной механической активности. Таковы главные этапы формирования кимберлитовых трубок.

Петрографически среди кимберлитов, слагающих самостоятельные тела, общепринято (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) различать два класса — слюдяные и базальтоидные кимберлиты (оливиновые пикритовые порфириты). При этом характерно, что последние образуют преимущественно трубки, нередко выполненные вулканическими брекчиями. Слюдяные же кимберлиты помимо того, что они содержатся в качестве автолитов в трубках оливиновых пикритовых порфиритов, образуют самостоятельные тела, главным образом дайки без явлений интенсивного брекчирования. Закономерная связь формы тел с составом слагающих их пород определяется следующими причинами.

В кимберлитах жерловой фации летучие компоненты в начальные моменты эволюции магмы лишь частично входят в состав образующихся минералов, и подавляющая их часть остается в расплаве до конечных этапов развития магматических тел, вызывая появление экструзивной стадии. Наблюдаемое соединение некоторых трубок на глубине единой дайкой и, следовательно, превращение трещинных плутонов в вулканы центрального типа, свидетельствует, что передвижение магмы в верхние горизонты земной коры происходило по разломам, тогда как экструзия ее на поверхность осуществлялась путем создания высоких напряжений в определенных точках. Таким образом, кимберлитовые тела жерловой фации в начальные этапы формирования подчинены тектоническим условиям, а конечные — собственной активности магмы и ее летучих. Необходимо отметить, что на размещение кимберлитовых трубок известное влияние оказывает строение верхнего структурного яруса платформы.

Что касается слюдяных кимберлитов дайковой фации, то в процессе их формирования содержащиеся в расплаве летучие компоненты интенсивно сорбируются кристаллизующимися фазами. Газовая фаза входит в состав кристаллизата, и упругость паров расплава при его охлаждении и кристаллизации не будет возрастать, вследствие чего усиленная магматическая дистилляция и взрывные явления не происходят и собственная взрывная активность магмы понижается. Естественно поэтому, что формирование дайковых тел слюдяных кимберлитов связано с разрывными нарушениями и полностью контролируется тектоникой.

Наиболее характерной чертой формирования кимберлитов вообще является прерывисто неравновесное течение магматического процесса. Это определяется интенсивными изменениями давления и температуры, прерывистым характером движения магмы и неравновесными условиями кристаллизации при периодическом отделении газовой фазы.

Предложенная схема формирования кимберлитов жерловой фации имеет общий характер, будучи построена на сопоставлении наблюдений над многочисленными трубками. При рассмотрении отдельных тел кимберлитов

должны отмечаться частные отклонения от схемы, выражающиеся главным образом в изменении числа генераций, что обусловлено местными особенностями условий образования каждой из трубок в отдельности.

Геологический музей им. А. П. Карпинского  
Академии наук СССР

Поступило  
17 VI 1958

Якутская комплексная экспедиция  
Якутского филиала Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Алмазы Сибири, 1957.    <sup>2</sup> A. L. Du Toit, The Geology of South Africa, 1926.  
<sup>3</sup> P. A. Wagner, Die Diamantführenden Gesteine Südafrikas, ihre Abbau und ihre Aufbereitung, 1909.    <sup>4</sup> A. Williams, The Genesis of the Diamond, 1, 1932.    <sup>5</sup> H. Yoder, H. Eugster, Geochim. et Cosmochim. Acta, 6, № 4, 157 (1954).

В. И. КУДРЯШОВА

## ГИРОЛИТ ИЗ ЭФФУЗИВНЫХ ТРАППОВ СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. НИЖНЕЙ ТУНГУСКИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 23 VI 1958)

Гиролит — водный кальциевый силикат  $\text{Ca}_4(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (или  $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) — был впервые открыт Т. Андерсоном в 1851 г. на о. Скей (Шотландия). Позже он был обнаружен в Гренландии, Ирландии (Энтрим), Индии, Чехии, Бразилии, США. Почти во всех случаях гиролит связан с трапповыми формациями. Первое наиболее детальное описание гиролита (окрестности Бомбея, Индия) дал У. Кристи <sup>(4)</sup> в 1925 г. В 1938 г. Е. Флинт, Г. Мак-Марди и Л. Уэллс <sup>(5)</sup> в обширной работе по синтезу водных кальциевых силикатов провели сопоставление химического состава и структуры природного и синтетического гиролита, а также указали условия, при которых он может формироваться. Последним минералогическим исследованием гиролита является работа А. Маккей и Г. Тэйлор <sup>(6)</sup>, в которой излагаются результаты детальных рентгено-структурных, химических и термических анализов природного гиролита из окрестностей Бомбея.

В Советском Союзе гиролит до сих пор в литературе не упоминался. Лишь в неопубликованной работе А. В. Скропышева имеется краткое описание гиролита из месторождений исландского шпата среднего течения р. Нижней Тунгуски.

Исследования автора в области развития эффузивных траппов Сибирской платформы (бассейн среднего течения р. Н. Тунгуски) несколько расширяют известные данные о распространении гиролита. Гиролит был обнаружен в обнажениях по левому склону долины р. Правая Ховоркили (правый приток р. Н. Тунгуски, в 90 км выше пос. Тура) в верхней мандельштейновой зоне лавового покрова нормального типа. Мандельштейны имеют неравномерную мощность и участками распространяются почти на всю мощность покрова. Такие участки очень сильно насыщены гидротермальными минералами — цеолитами (морденит, ломонтит и др.), анальцимом, пренитом, кальцитом и зеленым хлоритоподобным минералом.

Сами мандельштейны представляют собой толентовый (безоливиновый) базальт, сложенный моноклинным пироксеном, плагиоклазом и вулканическим стеклом, обогащенным кристалликами магнетита в скелетной форме. Характерно полное замещение плагиоклаза цеолитом (возможно томсонитом), а вулканического стекла — мелкочешуйчатым хлоритом. Моноклинный пироксен и магнетит при этом остаются без изменения. Мелкие миндалины неправильной формы выполнены мелкочешуйчатым бесцветным гиролитом и зеленым хлоритоподобным минералом, образующими массу мелких сферолитиков и корочек. Обычно зеленый хлоритоподобный минерал составляет ядра сферолитиков и явно образовался раньше гиролита.

В непосредственной близости к мандельштейновому раздву по горизонтальным и пологонаклонным трещинам наблюдаются прожилки, представляющие мономинеральными скоплениями либо яшмовидного зеленого халцедона, либо гиролита. Мощность прожилков гиролита около 1,5 см и протяженность 40—60 см (рис. 1).

Гиролит в прожилках образует крупночешуйчатые радиальнолучистые агрегаты белого цвета, с размером чешуй до 3—4 см по длине. Минерал

имеет совершенную пластинчатую спайность, причем пластинки полупрозрачные, хрупкие, с перламутровым блеском.

Сингония минерала точно не установлена. По наиболее детальным структурным исследованиям А. Маккей и Г. Тэйлор<sup>(6)</sup>, она принимается как гексагональная или тригональная (?), с размером элементарной ячейки  $a = 9,72 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и  $c = 22,13 \text{ \AA}$ .

Для гиролита с р. Пр. Ховоркили С. И. Берхин выполнены рентгеноструктурные исследования, сравнение результатов которых с рентгенограммой гиролита из окрестностей Бомбея<sup>(6)</sup> показывает их полную идентичность по главным линиям. Вместе с тем наблюдается несоответствие рент-

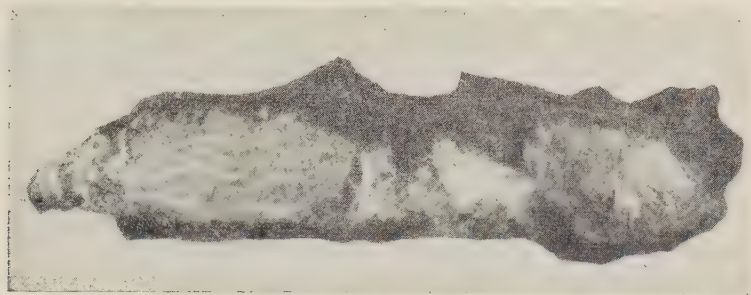


Рис. 1. Прожилки гиролита в диабазе (нат. величина)

генограмм сибирского и бомбейского гиролита с рентгенограммой гироли-та из Бенкоелен (Суматра), приводимой Г. Мак-Марди, Е. Флинтом<sup>(8)</sup> и В. И. Михеевым<sup>(3)</sup> как эталонная. По-видимому, в последнем случае взят за эталон не типичный гиролит, а близкий ему минерал трускоттит, который известен только из золоторудного месторождения Бенкоелен (Суматра). В более поздней работе А. Маккей и Г. Тэйлор<sup>(7)</sup> доказывают самостоятельность трускоттита.

Оптические определения гиролита в прозрачных шлифах на федоровском столике в сходящемся свете дают величину  $(- )2V = 10^\circ \pm 2^\circ$ ; в то же время на плоском столике он производит впечатление одноосного, оптически отрицательного минерала. Показатели преломления, замеренные с помощью иммерсионных жидкостей в белом свете, равны  $N_g = N_m = 1,545 \pm 0,002$  и  $N_p = -1,537 \pm 0,002$ . Все оптические свойства хорошо согласуются с опубликованными (см. табл. 2).

Химический состав гиролита определялся из тщательно отобранного под бинокляром материала. Анализ проведен П. Н. Ниссенбаум и приведен в табл. 1. Сравнение с другими известными анализами гиролита (табл. 2) показывает их сходство, и особенно с анализом гиролита из Бомбея, приведенным в работе У. Кристи<sup>(4)</sup>.

Характерные молекулярные отношения для гиролита  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$   $0,67 : 1 : 0,78$  близки к теоретическим  $0,67 : 1 : 0,67$ , с учетом, что присутствующий в незначительном количестве  $\text{Al}_2\text{O}_3$  входит в группу  $\text{SiO}_2$ , а  $\text{MgO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  — в группу  $\text{CaO}$ .

Пересчеты химического анализа на формулы дают молекулярную формулу  $2(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{Mg})\text{O} \cdot 3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и структурную  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})_4(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , которые согласуются с принятыми в литературе для этого минерала. При расчете некоторое затруднение вызвал учет содержания цеолитной и гидратной воды. Кроме того отмечался вообще избыток низкотемпературной воды по сравнению с содержанием воды в синтетическом гиролите, который ближе всего отвечает теоретическому составу. Этот избыток составляет 1,76% и, вероятно, представлен гигроскопической водой. Остальная часть воды  $\text{H}_2\text{O}^-$  вошла в состав цеолитной воды, общее содержание которой, согласно нашим термометрическим данным и данным А. Мак-

Таблица 1

Химический состав и расчет формулы гиrolита с р. Пр. Ховоркили (р. Н. Тунгуска)

|                                | Содержание | Молекулярные отношения | Атомные количества кислорода | Атомные отношения катионов | Атомные отношения на 17 ат. кислорода |
|--------------------------------|------------|------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 52,97      | 0,8818                 | 1,7636                       | 0,8818                     | 5,8921                                |
| TiO <sub>2</sub>               | —          | —                      | —                            | —                          | —                                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,01       | 0,0099                 | 0,0297                       | 0,0198                     | 0,1323                                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04       | 0,0002                 | 0,0006                       | 0,0004                     | 0,002                                 |
| FeO                            | —          | —                      | —                            | —                          | —                                     |
| MnO                            | —          | —                      | —                            | —                          | —                                     |
| MgO                            | 0,12       | 0,0029                 | 0,0029                       | 0,0029                     | 0,0193                                |
| CaO                            | 32,90      | 0,5866                 | 0,5866                       | 0,5866                     | 3,9196                                |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,47       | 0,0075                 | 0,0075                       | 0,0150                     | 0,1002                                |
| K <sub>2</sub> O               | —          | —                      | —                            | —                          | —                                     |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 8,29       | 2,76                   | 0,1532                       | 0,3064                     | 2,047                                 |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  |            | 5,53                   | 0,3069                       | 0,8890                     | 5,94                                  |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 4,24       | 2,48                   | 0,1376                       |                            |                                       |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  |            | 1,76                   | 0,0980                       |                            |                                       |
| Σ                              | 100,04     |                        | 2,5441                       |                            |                                       |
|                                |            |                        | $\frac{17}{2,5441} = 6,682$  |                            |                                       |

Расчетная формула: (Ca, Na, Mg)<sub>4,04</sub> (OH)<sub>2,04</sub> (Si,Al)<sub>6,02</sub> O<sub>15</sub>·3H<sub>2</sub>O

Таблица 2

Химические анализы и оптические константы гиrolитов с р. Н. Тунгуски и других мест

|                                     | Гиrolит с р. Пр. Ховоркили | Гиrolит с р. Н. Тунгуски (А. В. Скропышев, 1953) | Гиrolит из окрестн. Бомбея (*)     | (°)           | Синтетический гиrolит (°) |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                    | 52,97                      | 55,47                                            | 52,09                              | 50,23         | 54,02                     |
| TiO <sub>2</sub>                    | —                          | —                                                | —                                  | —             | —                         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 1,01                       | 0,77                                             | 0,49                               | 2,19          | 0,36                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0,04                       | 0,08                                             | —                                  | 0,20          | —                         |
| FeO                                 | —                          | —                                                | —                                  | —             | —                         |
| MnO                                 | —                          | —                                                | —                                  | —             | —                         |
| MgO                                 | 0,12                       | 0,68                                             | 0,29                               | 0,13          | —                         |
| CaO                                 | 32,90                      | 34,20                                            | 33,07                              | 34,04         | 33,58                     |
| Na <sub>2</sub> O                   | 0,47                       | 1,04                                             | 0,51                               | 0,14          | —                         |
| K <sub>2</sub> O                    | 0,00                       | 0,04                                             | 0,01                               | —             | —                         |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>       | 8,29                       | 6,48                                             | 10,36                              | 11,98         | 11,40                     |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>       | 4,24                       | —                                                | 2,99                               | —             | —                         |
| п.п.п.                              | —                          | 7,65                                             | —                                  | —             | —                         |
| SrO                                 | —                          | —                                                | 0,05                               | —             | —                         |
| CO <sub>2</sub>                     | —                          | —                                                | —                                  | 0,95          | —                         |
| Σ                                   | 100,04                     | 99,93                                            | 99,86                              | 99,86         | 99,36                     |
| CaO/SiO <sub>2</sub>                | 0,67                       | 0,66                                             | 0,66                               | 0,70          | 0,66                      |
| Уд. вес                             |                            |                                                  | 2,388 — 2,390                      |               |                           |
| 2V, град                            | 10 ± 2                     | 0                                                | 0                                  | 0             | 0                         |
| Оптич. знак                         | (—)                        | (—)                                              | (—)                                | (—)           | (—)                       |
| N <sub>g</sub> = N <sub>m</sub> (ω) | 1,545 ± 0,002              | 1,551 ± 0,003                                    | 1,549 ± 0,001<br>(в натров. свете) | 1,545 ± 0,001 | 1,548                     |
| N <sub>p</sub> (ε)                  | 1,537 ± 0,002              | 1,539 ± 0,003                                    | 1,536 ± 0,002                      | 1,535 ± 0,001 | 1,536                     |
| N <sub>g</sub> — N <sub>p</sub>     | 0,010 — 0,008              | 0,012                                            | 0,013                              | 0,010         | 0,012                     |

кей и Г. Тэйлора<sup>(6)</sup> по обезвоживанию, составляет ( $2/3 \text{ H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$ ), т. е.  $5,53 + 2,48 = 8,01\%$ . Гидратная вода соответственно дает содержание  $2,76\%$ . При таком распределении воды расчет структурной формулы получается почти идеальным (см. табл. 1).

Спектральные анализы (два) указывают на присутствие в гиrolите, кроме элементов, определенных химическим путем, также  $\text{Mn} \sim 0,005$  и  $\text{Sr} \sim 0,05$ .

Результаты термического изучения (дифференциальная кривая нагревания и кривая потери веса) гиrolита с Н. Тунгуски дают возможность рас-

сиффировать состав и характер водной части минерала (рис. 2). Потеря веса при нагревании составляет, с учетом некоторых экспериментальных ошибок,  $4,1\%$ , что несколько больше количества общей воды, определенной химическим путем ( $12,53\%$ ). Излишек воды при термическом анализе, возможно, вызван присутствием гигроскопической влаги, составляющей, судя по кривой, около  $3,5\%$ . В интервале температур  $150-250^\circ$  теряется около  $2/3$

всей воды ( $8\%$ ). На дифференциальной кривой этому соответствует резкий эндотермический прогиб. Эта часть воды в гиrolите, по всем признакам, имеет цеолитный характер связи. Остальная часть воды, имеющая, вероятно, конституционный характер, теряется при температуре  $740-780^\circ$ , чему соответствуют на кривой нагревания два незначительных эндотермических пика. При  $870^\circ$  на дифференциальной кривой отмечается резкий экзотермический пик, вероятно отвечающий появлению новой кристаллической фазы. А. Маккей и Г. Тэйлор<sup>(6)</sup>, проводившие комплексное рентгено-структурное изучение и обезвоживание, устанавливают, что при нагреве до  $550-750^\circ$  в испытываемом гиrolите начинает возникать кристаллическая фаза, напоминающая  $\alpha$ -волластонит, а при нагреве до  $1000^\circ$  гиrolит полностью превращается в  $\alpha$ -волластонит. Вполне возможно, что экзотермический пик при температуре  $870^\circ$  в нашем случае фиксирует превращение гиrolита в псевдоволластонит.

Гиrolит является продуктом низкотемпературной гидротермальной деятельности трапповой магмы. Вероятно, он образовался в результате взаимодействия горячих кремневых растворов с богатыми кальцием диабазами. Тесная парагенетическая связь со скоплениями анальцита, цеолитов и кальцита указывает на то, что минералообразование протекало из водных растворов щелочного характера при температурах  $150-250^\circ$ .

Экспериментальные данные по гидротермальному синтезу гиrolита<sup>(6)</sup> ограничивают образование гиrolита температурным интервалом  $150-400^\circ$  и давлением от 5 до 163 атм.

Новые данные о распространении гиrolита в природе и его составе и свойствах имеют, кроме минералогической ценности, важное прикладное значение для более точной идентификации продуктов, возникающих при переработке силикатного минерального сырья.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950.    <sup>2</sup> Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, 1953.    <sup>3</sup> В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, 1957.    <sup>4</sup> W. A. K. Christie, Rec. Geol. Surv. India, **56**, 199 (1925).
- <sup>5</sup> E. P. Flint, H. F. McMurdie, L. S. Wells, J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, **21**, 617 (1938).    <sup>6</sup> A. L. Mackay, H. F. Taylor, Mineral. Mag., **30**, № 220, 80 (1953).
- <sup>7</sup> A. L. Mackay, H. F. Taylor, Mineral. Mag., **30**, № 226, 450 (1954).
- <sup>8</sup> H. F. McMurdie, E. P. Flint, J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, **31**, 225 (1943).

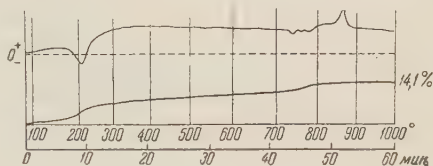
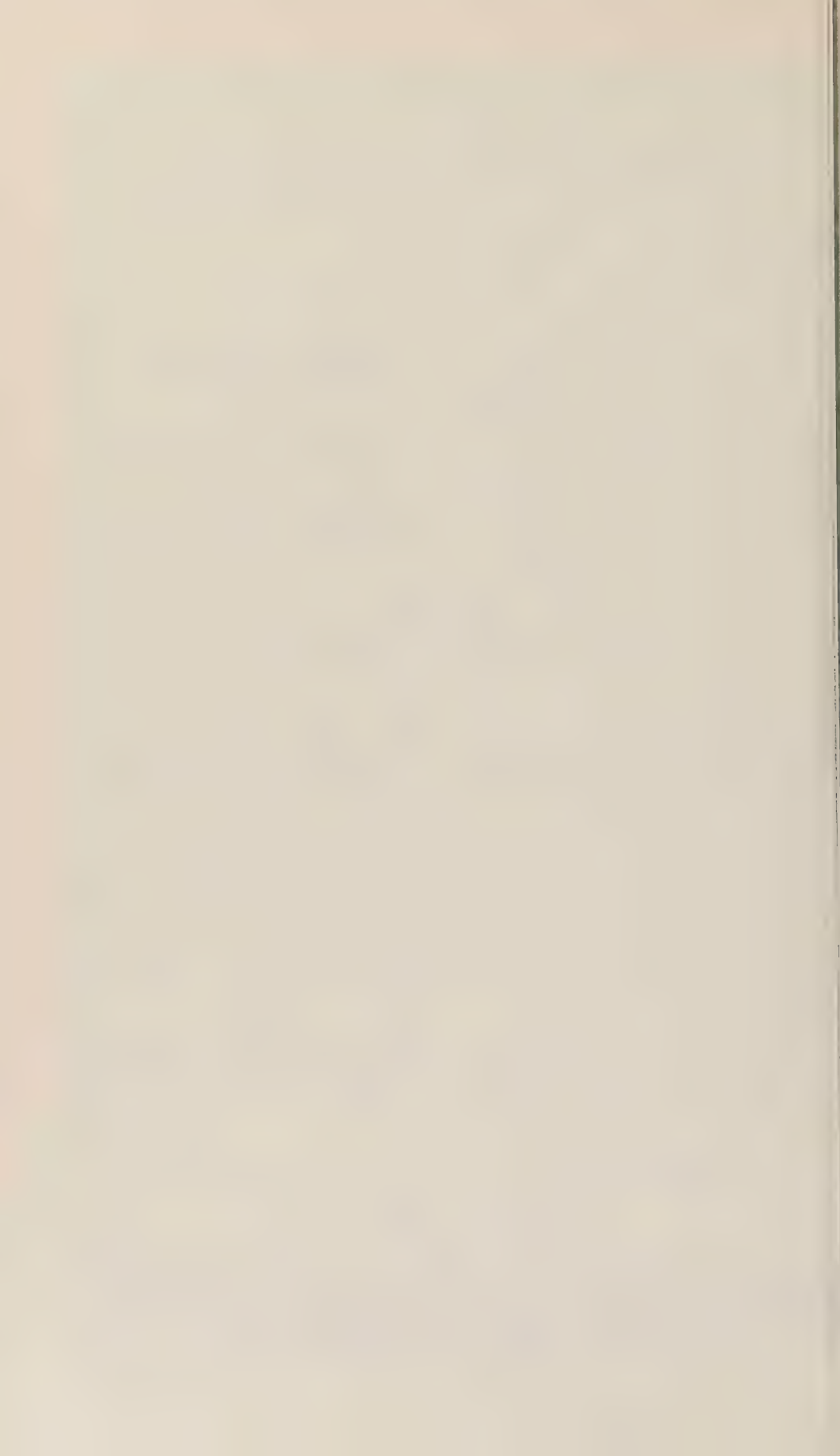


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания и кривая потери веса для гиrolита с р. Пр. Ховоркили



П. И. ДОРОФЕЕВ

# НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОЛИГОЦЕНОВОЙ ФЛОРЕ д. БЕЛОЯРКИ НА р. ТАВДЕ В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 18 VIII 1958)

Обнажение правого берега р. Тавды у д. Белоярки, в 25 км на северо-запад от г. Тавды Свердловской обл. представляет собою обрыв до 25 м высоты, который тянется от середины деревни вниз по течению на расстоянии около 1600 м до устья небольшой речки Коневои, впадающей в р. Тавду справа. Это обнажение 26 VII 1954 г. посетил М. Г. Горбунов, который по специальной канаве, прорытой в 100 м ниже верхнего конца обнажения, описал его следующим образом (сверху вниз):

1. Почва . . . . . 1 м
  2. Суглино-супесь, сильно песчанистая, охристо-бурая . . . . . 1,5 м
  3. Супесь тонко-горизонтально-слоистая . . . . . 2,0 м
  4. Песок мелкозернистый, светло-серый, в нижней части слоя с прослоями вязкой глины . . . . . 5,8 м
  5. Глина плотная, тонкослоистая, темно-серая . . . . . 1,4 м
  6. Песок мелкозернистый, слабо слюдястый, светло-серый с линзами буроугольной массы . . . . . 5,7 м
  7. Супесь то более песчанистая, то более глинистая, сильно слюдястая, желтовато-серая . . . . . 3,0 м
  8. Чередование темно-серых, слегка голубоватых слоев глины и песка светло-серого и ржаво-коричневого; глинистые прослои сильно слюдясты и содержат сильно измельченные остатки растений . . 4,8 м
- Урез реки.

В 1450 м от верхнего конца обнажения, где оно по высоте снижается, в тех же песчано-глинистых прослоях горизонта 8 обнаружен прослой более крупного растительного детрита мощностью до 10 см, из которого с высоты 1,5 м над урезом М. Г. Горбунов взял образец породы чистым весом около 10 кг. После обработки образца в нем обнаружены семена, плоды, веточки и др. остатки следующих растений:

*Taxodium dubium* (Sternb.) Hr.  
*Glyptostrobus europaeus* (Br.) Hr.  
*Metasequoia* sp.  
*Sequoia* sp.  
Taxodiaceae gen.  
*Pinus* sp.  
*Typha* sp.  
*Sparganium* sp.  
*Potamogeton erosus* Nikit.  
*Potamogeton* sp.  
*Najas* sp.  
*Sagisma turgida* Nikit.  
*Stratiotes Websteri* (Br.) Zinndorf  
*Scirpus* sp.  
*Epipremnum ornatum* R. et Ch.  
*Pistia sibirica* Dorof.  
*Aracispermum canaliculatum* Nikit.  
*A. jugatum* Nikit.  
*Spirematospermum Wetzleri* (Hr.) Chandl.  
*Salix* sp.  
*Cyclocarya c. f. paliurus* (Batal.) Pjinsk.

*Betula apoda* Nikit.  
*Alnus kireevskiana* Dorof.  
*Moroidea reticulata* Dorof.  
*Brasenia nymphaeoides* Dorof.  
*B. rotundata* Dorof.  
*Nuphar sibiricum* Dorof.  
*Nuphar* sp.  
*Magnolia* sp.  
*Liriodendron tulipifera* L. var.  
*Prunus tertiaria* Dorof.  
*Acer* sp.  
*Decodon gibbosus* E. M. Reid  
*Circaea macrocarpa* Dorof.  
*Myriophyllum* sp.  
*Acanthopanax* sp.  
*Thelycrania Gorbunovii* Dorof.  
*Styrax* sp.  
*Menyanthes parvula* Nikit.  
Asclepiadaceae gen.  
*Carpolithes* spp. 1—3

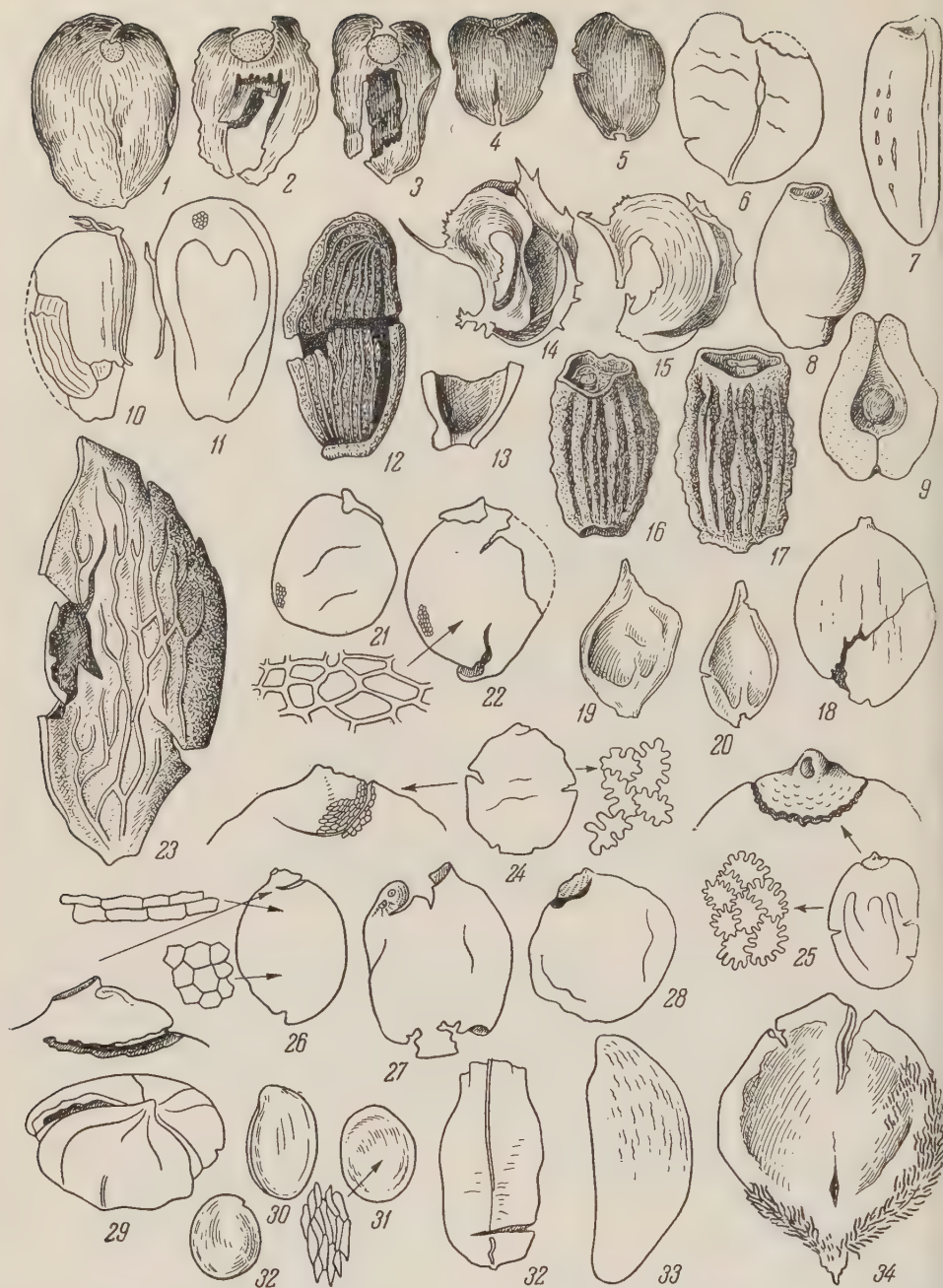


Рис. 1. 1—3 — *Metasequoia* sp., семена, 5 ×; 4, 5 — *Sequoia* sp., семена, 5 ×; 6 — *Taxodiaceae* gen., семя, 5 ×; 7 — *Aracispermum canaliculatum* Nikit., семя, 8 ×; 8, 9 — *Aracispermum jugatum* Nikit. семя, 8 × (9 — семя в разрезе); 10, 11 — *Sagisma turgida* Nikit. плоды, 8 ×; 12, 13 — *Stratiotes Websteri* (Br.) Zinnd., семя и обломки, 5 ×; 14, 15 — *Potamogeton erosus* Nikit., косточки, 8 ×; 16, 17 — *Pistia sibirica* Dorof., семена, 8 ×; 18 — *Betula apoda* Nikit., плод, 5 ×; 19, 20 — *Alnus kireevskiana* Dorof., плоды, 5 ×; 21, 22 — *Moroidea reticulata* Dorof., семена, 8 ×; 23 — *Prunus tertiaria* Dorof., косточка, 5 ×; 24 — *Brasenia rotundata* Dorof., семя, 5 ×; 25 — *Brasenia nymphaeoides* Dorof., семя, 5 ×; 26—28 — *Nuphar sibiricum* Dorof., семена, 5 ×; 29 — *Thelycrania Gorbunovii* Dorof. косточка, 5 ×; 30, 31 — *Menyanthes parvula* Nikit., семена, 5 ×; 32 — *Asclepiadaceae* gen. семя, 5 ×; 33 — *Acanthopanax* sp., семя, 5 ×; 34 — *Circaea macrocarpa* Dorof., плод, 8 ×

Описанное обнажение и остатки растений в форме отпечатков изучал Л. В. Введенский<sup>1, 2</sup>), считавший толщу с флорой олигоценовой. Полученная семенная флора этому предположению не противоречит.

Все обнаруженные формы в видовом и даже в значительной части в родовом отношении совершенно чужды современной сибирской флоре. Часть из них свойственна третичным флорам обширных пространств Северной Евразии или даже Голарктики, но имеются формы исключительно азиатские или даже сибирские эндемы. Это очень типичные для западно-сибирской третичной флоры виды хвойных и листопадных древних пород, кустарников и травянистых растений, известных во флорах томского, тарского и киреевского типов, хотя в белоярской флоре имеются и новые формы, составляющие ее особенность. Все это — довольно обычный, так называемый «аквитанский» комплекс лесных формаций арктотретичного типа, в основном свойственный олигоцену, хотя незначительная часть этого комплекса сохраняется в европейском миоцене и даже в плиоцене.

В сравнении с более молодыми западно-сибирскими третичными флорами — из числа известных, например, с киреевской флорой, уже лишенной многих древних элементов сибирской флоры, — и особенно в сравнении флорами кожевниковской и вороновской, в значительной степени обремененными современными формами, рассматриваемая белоярская флора выделяется наличием в ее составе архаичных или только ей свойственных форм. Даже томская и реженская флоры, наиболее древние из числа известных западно-сибирских третичных, в сравнении с белоярской представляются несколько более молодыми.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Введенский, Тр. Арктич. инст., 12 (1933). <sup>2</sup> Л. В. Введенский, Докл. Всесоюзн. геол.-развед. объедин. НКТП СССР, в. 330 (1933).

В. Я. БРОДСКИЙ

## О КАЧЕСТВЕННОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЖИВОТНЫХ КЛЕТКАХ

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 11 VIII 1958)

Многочисленные исследования локализации, количественных изменений и обмена рибонуклеиновой кислоты (РНК) привели к противоречивым выводам о месте синтеза этого вещества в клетке. Согласно некоторым наблюдениям, РНК цитоплазмы синтезируется в ядре (<sup>1,2</sup>). Другие работы свидетельствуют в пользу местного происхождения цитоплазматической РНК (<sup>3,6</sup>). Наконец, ряд опытов с изотопами (<sup>9,10</sup>) позволил сделать вывод о двойном происхождении РНК цитоплазмы. Однако последнее заключение наименее обосновано фактами и не подтверждено другими авторами при аналогичной постановке эксперимента (<sup>11</sup>). Неизвестно, существует ли молекулярная специфичность РНК (<sup>12, 13</sup>) и насколько однороден качественный состав этого вещества в различных частях клетки. Нет прямых доказательств одинакового строения молекул ядерной и части цитоплазматической РНК.

В настоящей работе делается попытка определения однородности молекулярного строения РНК в различных частях цитоплазмы и ядра животных клеток. Для выполнения этой задачи использован цитоспектрофотометрический метод. Известно, что каждое вещество имеет характерный спектр поглощения. Отношение оптических плотностей в любых двух точках кривой поглощения — величина постоянная. Например, раствор РНК избирательно поглощает ультрафиолетовые лучи в области 240—290 мμ с максимумом около 260 мμ. Отношение оптической плотности раствора РНК при измерении в лучах с длиной волны 265 мμ ( $D_{265}$ ) к оптической плотности этого вещества при 280 мμ ( $D_{280}$ ) равно, по литературным данным и нашим измерениям, 1,8—2,0. Вид кривой поглощения РНК и величина отношения  $D_{265}/D_{280}$  (которое далее обозначается через  $\beta$ ) обусловлено входящими в состав РНК пуриновыми и пиримидиновыми основаниями и их соотношением. При качественной однородности РНК показатель должен быть постоянным в разных участках клетки. Даже небольшие изменения в строении молекулы РНК, особенно в соотношении поглощающих ультрафиолетовые лучи пуриновых и пиримидиновых оснований (каждое из которых имеет свой характерный спектр поглощения), приведут к другой форме кривой поглощения и тем самым к иной величине  $\beta$ .

Оптическая плотность РНК, которая далее обозначается как  $D_{\text{РНК}}$ , определялась по формуле  $D_{\text{РНК}} = E_1 - E_2$ , где  $E_1$  — оптическая плотность нуклеопротеина в структуре,  $E_2$  — оптическая плотность белка в той же структуре после удаления РНК. Последнее производилось экстракцией 5% хлорной кислотой  $\text{HClO}_4$  (90°, 6 мин.) или раствором кристаллической рибонуклеазы, лишенной протеолитической активности (0,1% раствор, 37°, 1—2 часа). Измерения производились фотоэлектрическим методом на цитоспектрофотометре с диаметром фотометрирующего зонда 0,8—1,0 мм в поле зрения (<sup>14</sup>) и фотографическим методом (<sup>15</sup>). Приборы, исполь-

ванные для работы, обеспечивали хорошую монохроматизацию света (монокроматоры — дифракционная решетка 1200 штрихов/мм). В обоих случаях применялась автоматическая запись кривой вдоль сечения клетки,  $\lg I$  — фотоэлектрическим методом, и пропускания — фотографическим. Измерения на цитоспектрофотометре могли воспроизводиться с ошибкой порядка  $\pm 3\%$ , общая ошибка фотографического метода в принятых условиях измерения не превышала  $\pm 7\%$ . Измерение одних и тех же объектов двумя методами дало сходные результаты. Способ измерения  $\beta$  в разных участках клетки показан на рис. 1. На экране осциллографа цитоспектрофотометра записывались вдоль выбранного направления кривые  $\lg I_1$  при длинах волн 265 и 280 мμ. Затем исследуемая клетка обрабатывалась рибонуклеазой или хлорной кислотой и в тех же структурах записывались  $\lg I_2$ . По кривым, снятым до удаления РНК, определялась  $E_1 = \lg \frac{I_0}{I_1}$ , после удаления  $E_2 = \lg \frac{I_0}{I_2}$ . Сходным способом измерялись эти величины фотографическим методом<sup>(15,16)</sup>. В конечном итоге рассчитывался показатель  $\beta = D_{265}/D_{280}$ , который и характеризовал особенности строения РНК.

Качественная однородность РНК изучалась в клетках животных разных классов: простейших (*Paramecium caudatum*, *P. aurelia*), насекомых (моторнейроны *Tenebrio molitor*), амфибий (ганглиозные клетки сетчатки *Rana temporaria*), млекопитающих (клетки печени мыши, предварительные данные). Влажные препараты парameций фиксировались холодной хлорной кислотой или формалином, другие объекты — нейтральным формалином и смесью формалин — спирт — уксусная кислота. По литературным данным<sup>(17,18)</sup> и нашим наблюдениям, использованные фиксаторы количественно полностью сохраняют РНК в ткани. Примененные фиксаторы не изменяют и молекулярную структуру РНК, так как полученные данные совершенно сходны при использовании различных консервирующих веществ. В результате работы выяснилось следующее: 1. Показатель  $\beta$  варьирует в различных участках клетки от 0,5 до 3,0. Таким образом, можно предполагать, что клеточная РНК представляет собой смесь веществ с различными свойствами.

2. Варьирование  $\beta$  закономерно и сходно в клетках разного типа у всех исследованных животных. Наименьшие значения  $\beta$  отмечены в ядре и в околоядерной зоне ( $\beta = 0,5$ —1,3). Можно думать, что небольшие значения  $\beta$  в РНК этого типа обусловлены преобладанием пиримидинов, особенно цитозина. В центральной части цитоплазмы и на периферии вещество с низкими значениями  $\beta$  встречается отдельными вкраплениями. Большая по объему центральная часть цитоплазмы занята в основном веществом с  $\beta = 1,4$ —2,0. В этой же зоне и на периферии встречается РНК с  $\beta = 2,0$ —3,0 (см. рис. 2).

3. Рибонуклеаза удаляет не всю РНК, добавочное экстрагирование хлорной кислотой выявляет дополнительно еще около 25% РНК. Две формы связи РНК с белком — прочная и лабильная — были известны и ранее<sup>(19,20)</sup>. Низкие значения  $\beta$  ( $\beta < 1,0$ ) свойственны только части лабильной РНК, удаляемой рибонуклеазой. Так как хлорная кислота производит более полное удаление РНК и так как после этого не удастся обнаружить РНК с  $\beta < 1,0$ , то можно думать, что в одной и той же структуре нередко находятся несколько РНК, которые дают смешанный спектр. В структурах цитоплазмы может находиться РНК ядерного происхождения ( $\beta < 1,3$ ), цитостного ( $\beta > 2,0$ ) и оба типа кислот одновременно ( $\beta = 1,3$ —2,0). Последний вариант, вероятно, наиболее распространен. В то же время было бы неверно считать, что существуют только два типа РНК — одна ядерного, другая цитоплазматического происхождения. Анализ полученных данных позволяет различить по крайней мере 2—3 типа РНК. При более точном исследовании, когда будет разделена смесь веществ в структурах, вероятно, выделится большее число РНК.

4. Средние значения  $\beta$  в цитоплазме варьируют относительно мало в различных клетках животных разных видов. Средние величины  $\bar{\beta}$  рав-

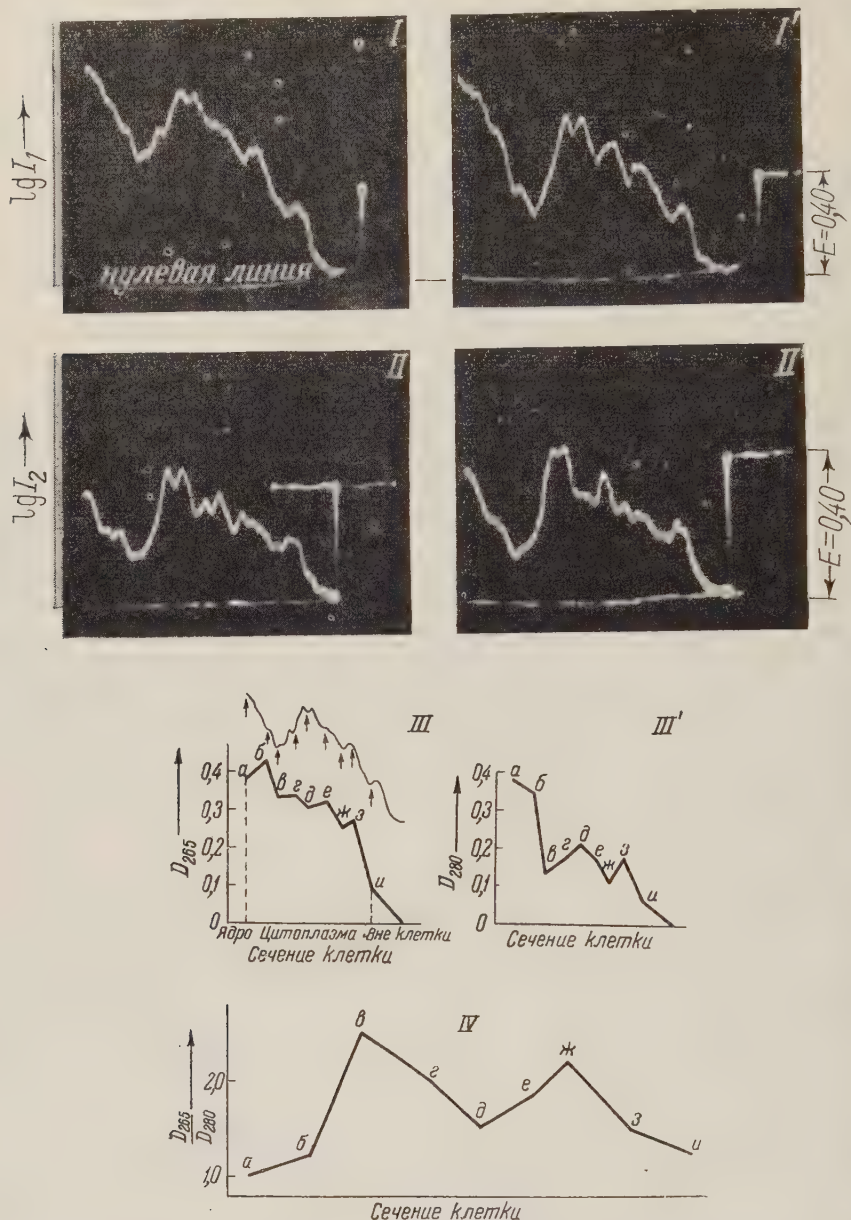


Рис. 1. Способ определения  $\beta = D_{265} / D_{280}$ . I, I', II, II' — кривые  $\lg I_1$  и  $\lg I_2$ , записанные в ультрафиолетовых лучах с длиной волны 265 мμ (I, II) и 280 мμ (I', II').  $E = 0,40$  — запись сетки с известной оптической плотностью. Кривые регистрируются на экране осциллографа цитоспектрофотометра. III, III' — рассчитанные оптические плотности РНК в двух длинах волн. Верхняя кривая на рис. III — копия рис. I. Стрелками и буквами обозначены точки на рис. I, для которых рассчитывалось отношение  $\beta$ . IV — значения  $\beta$  вдоль сечения цитоплазмы парамеции в точках а — и. Объяснение расчетов в тексте

ны 1,7—1,8 с отклонениями в отдельных клетках не более чем  $\pm 10$ —15%. Отклонения  $\beta$  в различных структурах одной и той же клет-  
могут достигать 70—90% от среднего.

5. Предварительное исследование клеток сетчатки при разных их функциональных состояниях показало, что при этом среднее значение  $\bar{\beta}$  не изменяется или изменяется очень мало.

6.  $\beta$  не зависит от абсолютной величины оптической плотности РНК в обеих длинах волн.

Анализ полученных данных показал, что варьирование  $\beta$  (формы кривых поглощения РНК) объясняется действительно наличием нескольких типов РНК, а не иными факторами. Варьирование  $\beta$  не связано с неравномерностью распределения хромофоров в клетке, не определяется различной полимерностью РНК и не зависит от связи РНК с белком.

Специальные измерения кривых поглощения высокополимерной РНК и продуктов ее гидролиза показали, что вариабильность показателя  $\beta$  не может быть объяснена различной полимерностью РНК.

В использованных методах варьирование  $\beta$  не могло быть обусловленным оптическими факторами.

Таким образом, в настоящей работе подтверждены полученные другими методами данные о различном нуклеотидном составе РНК ядра и цитоплазмы животных клеток (<sup>2-5</sup>). В то же время показано наличие в цитоплазме вещества со спектральными свойствами ядерной РНК. Из этих двух наблюдений может быть сделан вывод либо о существовании в цитоплазме собственных центров синтеза РНК, либо о преобразовании ядерной РНК в цитоплазме. Результаты работы не позволяют сделать вывод о видовой специфичности РНК, что дополняет имеющийся в этом направлении материал (<sup>5, 21</sup>). Показана молекулярная гетерогенность РНК и закономерное распределение различных рибонуклеиновых кислот в клетке. Говорить о значении отмеченных наблюдений в исследовании свойств нуклеиновых кислот было бы преждевременно. Возможно, что станет более ясным механизм участия РНК в синтезе разнокачественных белков.

Приношу глубокую благодарность Б. В. Кедровскому и Г. К. Хрущову за внимание и помощь. С большой признательностью и благодарностью отмечаю товарищеское участие Л. С. Агроскина, А. Д. Груздева и Н. В. Королева, которые помогли мне провести математический анализ возможных ошибок фотометрии клетки.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
7 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. S. Vincent, Internat. Rev. Cytol., 4, 269 (1955). <sup>2</sup> T. Caspersson, Cell Growth and Cell Function, 1950 <sup>3</sup> C. Barnum, W. Huseby, H. Vermund, Cancer Res., 13, 880 (1953). <sup>4</sup> K. Moldave, C. Heidelberger, J. Am. Chem. Soc., 76, 679 (1954). <sup>5</sup> D. Elson, L. Trent, E. Chargaff, Biochim. et Biophys. Acta, 17, 362 (1955). <sup>6</sup> J. Brachet, D. Szafarz, Biochim. et Biophys. Acta, 12, 588 (1953). <sup>7</sup> J. Brachet, H. Chantrenne, F. Vandergaeghe, Biochim. et Biophys. Acta, 18, 4, 544 (1955). <sup>8</sup> H. Swift, L. Rebhun, E. Rash, Y. Woodard, Cellular Mechanisms in Differentiation and Growth, N. Y., 1956. <sup>9</sup> L. Goldstein, W. Plant, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 41, 11, 874 (1955). <sup>10</sup> W. Plant, R. Rustad, J. Biophys. and Biochem. Cytol., 3, 4, 625 (1957). <sup>11</sup> D. M. Prescott, Exp. Cell Res., 12, 1, 196 (1957). <sup>12</sup> А. Н. Белозерский, А. С. Спирин, Усп. совр. биол., 41, в. 2, 144 (1956). <sup>13</sup> Э. Чаргафф, Сборн. Возникновение жизни на земле, М., 1957, стр. 192. <sup>14</sup> Н. В. Королев, С. А. Агроскин, Биофизика, 2, 4, 513 (1957). <sup>15</sup> В. Я. Бродский, Усп. совр. биол., 42, в. 1, 87 (1956). <sup>16</sup> В. Я. Бродский, ДАН, 112, № 2, 336 (1957). <sup>17</sup> J. Hartleib, H. Diefenbach, W. Sandritter, Acta Histochem., 2, 5—6, 196 (1956). <sup>18</sup> S. Lagerstedt, Zs. f. Zellforsch., 45, 472 (1957). <sup>19</sup> А. Н. Белозерский, Усп. совр. биол., 18, в. 1 (1944). <sup>20</sup> М. В. Павлова, ДАН, 92, 641 (1953). <sup>21</sup> А. Н. Белозерский, Сборн. Происхождение жизни на земле, М., 1957, стр. 198.

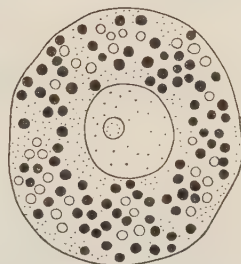


Рис. 2. Схема распределения различных по спектральным свойствам рибонуклеиновых кислот в животных клетках

М. К. ЗАХАРОВ

## ВЛИЯНИЕ АДРЕНАЛИНА НА ДЕЛЕНИЕ КЛЕТОК В УСЛОВИЯХ ДЕСИМПАТИЗАЦИИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 17 VII 1958)

Роль симпатической нервной системы в регуляции клеточных делений выяснена недостаточно. В опытах на крысах уменьшение митотической активности после десимпатизации роговицы было отмечено лишь при введении колхицина<sup>(1)</sup>. В роговице у кошек при остром и особенно хроническом повреждении верхнего шейного симпатического узла наблюдалось снижение митотической активности<sup>(2, 3)</sup>. В опытах с десимпатизацией языка<sup>(5)</sup>, дополненных новыми наблюдениями, мы получили неоднозначные результаты. В большинстве опытов наблюдалась тенденция к снижению митотической активности. Попытки выявить участие симпатической нервной системы в реактивном торможении клеточных делений дали отрицательные результаты: снижение митотической активности при болевом раздражении оказалось одинаковым в десимпатизированной и интактной роговицах<sup>(9)</sup>.

Неоднозначность полученных результатов связана, по-видимому, с разными объектами исследования и различной методикой экспериментов. Опыты с выключением иннервации сами по себе могут не давать отчетливого эффекта и в связи с компенсаторным влиянием других регуляторных механизмов. В связи с этим мы попытались выявить значение симпатической иннервации в регуляции деления клеток, используя другие экспериментальные модели. Как известно, при десимпатизации отмечается изменение чувствительности денервированных структур<sup>(7)</sup>. Если симпатическая нервная система оказывает влияние на размножение клеток, то в условиях десимпатизации следовало бы ожидать изменения реакции вступающих в деление клеток на воздействие некоторых митотических регуляторов. В качестве одного из наиболее сильных регуляторов деления клеток был избран адреналин, вызывающий отчетливое снижение митотической активности в различных органах<sup>((1, 2, 4, 6, 8, 10, 11) и др.)</sup>.

Объектом исследования служил эпителий языка кошек. Митотическую активность определяли на левой и правой сторонах языка путем подсчета числа делящихся клеток на протяжении эпителиального пласта, равном 20 мм. Определялось процентное отношение отдельных фаз и вычислялся коэффициент фаз (отношение первых двух фаз деления к двум последним фазам). В I серии опытов (контроль) изучалась митотическая активность в эпителии левой и правой половин языка у нормальных животных. Во II серии исследовалась митотическая активность левой и правой половин языка после введения адреналина. В III серии опытов изучалось влияние адреналина на деление клеток в эпителии языка после одностороннего удаления верхнего шейного симпатического узла. Адреналин вводился за 1½ часа до забоя в дозах 0,5—0,7 мг на 1 кг веса. Верхний шейный симпатический узел удалялся только с правой стороны за 2 суток (в 1-й группе опытов), за 5—6 суток (во 2-й группе опытов) и за 15 суток (в 3-й группе опытов) до введения адреналина и забоя животных. Митотическую активность определяли на правой (десимпатизированной) стороне языка и на левой

стороне языка, служившей контролем. Опытам этой серии предшествовало изучение изменений митотической активности после одностороннего удаления верхнего шейного симпатического узла без введения адреналина. Как было уже отмечено, эти опыты дали неоднозначные результаты. Из 18 опытов с удалением верхнего шейного симпатического узла в 9 опытах наблюдалось снижение митотической активности (в среднем на 15,9%), в 4 опытах — повышение митотической активности (в среднем на 12,5%), и в 5 опытах интенсивность деления клеток не изменилась.

Результаты I серии опытов (12 животных) показали, что у нормальных животных разница между интенсивностью митозов в эпителии правой и левой сторон языка не превышает  $\pm 9\%$ . Опыты II серии (10 животных), служившие дополнительным контролем, дали аналогичные результаты. Введение адреналина вызывало снижение митотической активности, становившееся более значительным по мере увеличения

дозы препарата. Разница между митотической активностью на левой и правой половинах языка, как и у нормальных животных, не выходила за пределы  $\pm 9\%$  (табл. 1).

Изменение интенсивности митозов в эпителии языка после удаления верхнего шейного симпатического узла с правой стороны и введения адреналина

Таблица 2

| Время после операции, сутки | № опыта | Левая (контрольная) сторона |                 | Правая (оперированная) сторона |                 | Изменения, % к контролю |
|-----------------------------|---------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------|
|                             |         | число митозов               | коэффициент фаз | число митозов                  | коэффициент фаз |                         |
| 2                           | 99      | 82                          | 5,8             | 37                             | 2,1             | —54,9                   |
|                             | 100     | 54                          | 4,4             | 48                             | 2,2             | —11,1                   |
|                             | 101     | 120                         | 1,4             | 88                             | 1,6             | —26,7                   |
|                             | 102     | 85                          | 5,1             | 71                             | 3,2             | —16,4                   |
|                             | 103     | 80                          | 6,3             | 70                             | 4,4             | —12,5                   |
|                             | 106     | 56                          | 4,1             | 35                             | 6,0             | —39,3                   |
|                             | 107     | 63                          | 3,2             | 48                             | 5,0             | —23,8                   |
| 5                           | 78      | 45                          | 4,1             | 55                             | 5,1             | +22,2                   |
|                             | 79      | 70                          | 2,9             | 87                             | 4,1             | +24,3                   |
|                             | 93      | 18                          | 3,5             | 19                             | 2,8             | +5,5                    |
|                             | 94      | 18                          | 2,0             | 27                             | 1,7             | +50                     |
|                             | 95      | 32                          | 3,0             | 53                             | 4,9             | +65,6                   |
| 6                           | 81      | 91                          | 3,1             | 115                            | 5,4             | +28,5                   |
|                             | 82      | 47                          | 14,6            | 44                             | 10,0            | —6,3                    |
|                             | 83      | 69                          | 8,8             | 87                             | 5,4             | +26,1                   |
| 15                          | 96      | 69                          | 3,1             | 65                             | 5,8             | —5,8                    |
|                             | 97      | 38                          | 1,9             | 36                             | 3,9             | —5,3                    |
|                             | 98      | 57                          | 2,6             | 59                             | 2,1             | +3,5                    |

десимпатизированной стороне наблюдалось снижение митотической активности в среднем на 26,5% сравнительно с контрольной стороной языка. Иные результаты были получены во 2-й группе опытов этой серии, в

Таблица 1

Изменение интенсивности митозов в эпителии языка у нормальных животных после введения адреналина

| Доза адреналина, мг на 1 кг веса | № опыта | Левая сторона |                 | Правая сторона |                 | Отклонение, % |
|----------------------------------|---------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|
|                                  |         | число митозов | коэффициент фаз | число митозов  | коэффициент фаз |               |
| 0,025                            | 73      | 140           | 2,2             | 139            | 1,5             | —0,7          |
|                                  | 74      | 129           | 3,1             | 140            | 3,1             | +3,5          |
| 0,15                             | 75      | 47            | 2,9             | 50             | 2,1             | +6,3          |
|                                  | 76      | 103           | 5,1             | 98             | 4,4             | —4,8          |
| 0,3                              | 104     | 66            | 4,1             | 69             | 3,1             | +4,6          |
|                                  | 105     | 93            | 6,2             | 99             | 5,2             | +6,4          |
| 0,6                              | 113     | 46            | 0,8             | 45             | 1,0             | —2,2          |
|                                  | 114     | 48            | 3,4             | 45             | 3,1             | —6,3          |
|                                  | 115     | 21            | 6,0             | 23             | 6,3             | +9,5          |
|                                  | 116     | 48            | 1,5             | 49             | 1,5             | +2,1          |

которых адреналин вводился на 5—6 сутки после экстирпации верхнего шейного симпатического узла. В этой группе опытов введение адреналина вызывало меньшее снижение митотической активности на оперированной стороне, чем на контрольной. Уровень митотической активности на оперированной стороне языка превышает митотическую активность интактной стороны в среднем на 24,2%. Через 15 суток после операции введение адреналина снижало уровень митозов в эпителии левой и правой половин языка в одинаковой степени. Асимметрия в распределении митозов сглаживалась, и разница в интенсивности размножения клеток между обеими сторонами языка не превышала  $\pm 6\%$ .

Во всех сериях опытов наряду с определением общего числа делящихся клеток в каждом случае подсчитывалось количество отдельных фаз митоза, которое выражалось в процентах к общему числу делящихся клеток.



Рис. 1. Процентные отношения отдельных фаз митоза в эпителии языка в контроле (а), после введения адреналина (б) и в условиях предварительной десимпатизации за 2 суток (в) и 5—6 суток (г) до введения адреналина. 1 — контрольная сторона, 2 — оперированная сторона, п — профазы, м — метафазы, а — анафазы, т — телофазы

которое выражалось в процентах к общему числу делящихся клеток. Анализ этих данных показывает, что через 1½ часа после введения адреналина отмечается увеличение числа профаз и снижение поздних фаз митоза (рис. 1 а и б). Эти изменения свидетельствуют о том, что через 1½ часа после введения адреналина возникает уже новая волна вступающих в деление клеток. В опытах с десимпатизацией после введения адреналина как на оперированной, так и на интактной сторонах языка сохраняется такое же распределение отдельных фаз митоза, как и в экспериментах с введением одного адреналина (рис. 1 в и г). Симметричность распределения различных фаз митоза на обеих сторонах

языка как у нормальных, так и у оперированных животных свидетельствует об отсутствии нарушений в ходе самого деления после десимпатизации. Изменения митотической активности, которые наблюдаются на десимпатизированной и интактной сторонах языка после введения адреналина, связаны, таким образом, с изменением числа клеток, вступающих в процесс деления.

Полученные данные свидетельствуют об изменении реакции вступающих в деление клеток на введение адреналина в условиях десимпатизации. Выключение симпатической иннервации в течение первых 2 суток приводит к повышению чувствительности готовящихся к делению клеток на антимитотическое действие адреналина. Изменение митотической активности сохраняется и на 5—6 сутки, но в этот период митотическая активность на десимпатизированной стороне оказывается сниженной в меньшей степени, чем на интактной стороне языка. Эти изменения могут быть истолкованы двояким образом. Во-первых, можно предполагать, что изменение реакции вступающих в деление клеток на адреналин носит при десимпатизации двухфазный характер: повышенная чувствительность клеток в начале опыта сменяется на 5—6 сутки понижением реакции на антимитотическое действие адреналина. Во-вторых, можно предполагать, что меньшее снижение митотической активности на десимпатизированной стороне связано с постепенным распространением повышенной чувствительности на интактную сторону языка. Не делая окончательных выводов, мы склонны считать второе объяснение более вероятным. Изучение ряда физиологических реакций показывает, что явление повышения чувствительности тканей наступает сразу же после денервации и к 9—12 дню достигает макс

симального значения, сохраняясь на этом уровне длительное время (<sup>7</sup>). Вместе с тем, при сопоставлении митотической активности во всех группах этой серии опытов обращает на себя внимание то обстоятельство, что снизившаяся в течение первых суток митотическая активность на десимпатизированной стороне сохраняется примерно на том же уровне и в последующие сроки. Митотическая активность интактной же стороны, довольно высокая на 2 сутки, постепенно снижается и на 5—6 суток оказывается более низкой, чем на стороне операции (рис. 2). Эти сопоставления позволяют предполагать, что повышение чувствительности вступающих в деление клеток к адреналину охватывает не только десимпатизированную сторону, но распространяется и на интактную часть языка. При этом повышение реакции клеток на денервированной стороне происходит быстрее и уже ко вторым суткам достигает определенного уровня. На интактной же стороне эта реакция развивается значительно медленнее, достигая высокого уровня лишь на 5—6 суток. К 15 суткам чувствительность клеток к антимитотическому воздействию адреналина на обеих сторонах языка оказывается примерно одинаковой.

Так или иначе, но описанные опыты показывают, что выключение симпатической иннервации изменяет реакцию вступающих в деление клеток на антимитотическое действие адреналина. Симпатический отдел нервной системы играет, таким образом, определенную роль в процессах регуляции деления клеток. Она осуществляется, очевидно, через те обменные процессы, которые приводят клетку к делению. Рефлекторное торможение клеточных делений связано, главным образом, с усиленным выделением адреналина надпочечниками (<sup>1</sup>). В связи с тем, что антимитотическое действие адреналина изменяется при нарушении симпатической иннервации, отрицание этого отдела нервной системы в реакции торможения митозов (<sup>9</sup>), с нашей точки зрения, не обосновано. Изменение функционального состояния симпатической нервной системы может, по-видимому, изменять реакцию клеток на воздействие различных митотических регуляторов.

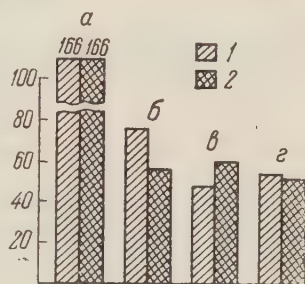


Рис. 2. Изменения митотической активности (числа митозов) в эпителии языка. а — контроль, б — через 2 суток после односторонней десимпатизации и введения адреналина, в — то же через 5—6 суток после операции, г — то же через 15 суток после операции. 1 — контрольная сторона, 2 — оперированная сторона

Хабаровский государственный  
медицинский институт

Поступило  
12 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Алов, Г. Я. Павленко, М. В. Сухинина, Бюлл. эксп. биол. и мед., 63 (1955).
- <sup>2</sup> И. А. Алов, Тр. Хабаровск. мед. инст., 14, 63 (1955).
- <sup>3</sup> И. А. Алов, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 32, № 4, 43 (1955).
- <sup>4</sup> И. А. Алов, ДАН, 107, № 5, 745 (1956).
- <sup>5</sup> М. К. Захаров, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 32, 4, 47 (1955).
- <sup>6</sup> М. К. Захаров, Бюлл. эксп. биол. и мед., 5, 63 (1956).
- <sup>7</sup> В. Кеннон, А. Розенблют, в кн. Повышение чувствительности денервированных структур, М., 1951.
- <sup>8</sup> В. В. Козлов, Тез. докл. 5-й научн. конф. аспирантов и ординаторов, ИЛМИ, 1954, стр. 43.
- <sup>9</sup> А. К. Рябуха, ДАН, 115, № 2, 381 (1957).
- <sup>10</sup> Л. В. Суворов, ДАН, 110, № 2, 293 (1956).
- <sup>11</sup> I. Fridenwald, W. Ruscke, Am. J. Physiol., 141, 5, 89 (1944).

С. М. ГЕРШЕНЗОН и И. А. КИСЕЛЕВА

## ВЫЗЫВАНИЕ НАПРАВЛЕННЫХ НАСЛЕДСТВЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ У *DROSOPHILA MELANOGASTER*

(Представлено академиком А. В. Палладиным 9 VII 1958)

Проблема искусственного вызывания направленных наследственных изменений имеет огромное теоретическое и практическое значение. Среди генетиков довольно широко распространено убеждение, что физические и химические мутагенные факторы способны лишь ускорять естественный мутационный процесс, но не в состоянии влиять на характер возникающих мутаций. Такой взгляд трудно согласовать с современными представлениями о механизме биосинтеза нуклеиновых кислот и белков, определяющих наследственные особенности организмов. Правильнее предполагать, что более глубокое познание этих метаболических процессов позволит экспериментально изменять их ход таким образом, что определенное воздействие будет вызывать определенный генетический результат. В пользу этого предположения говорит и ряд полученных за последние годы опытных данных (работы по трансформации бактерий и по так называемым мутабельным генам).

Около 20 лет назад одним из авторов этой статьи было высказано мнение, что наиболее обещающим путем искусственного вызывания направленных мутаций должно быть экспериментальное изменение нуклеинового обмена организма. Исходя из этого, тогда же были проведены опыты<sup>(1)</sup>, по вызыванию мутаций у дрозофилы посредством прибавления к корму, которым питаются личинки, препарата дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Эти опыты, так же как и последующие, выполненные тем же автором с коллективом сотрудников<sup>(3)</sup>, показали, что таким способом действительно удастся получить большое количество мутаций, и притом, главным образом, нескольких определенных типов (огромное большинство их затрагивало строение крыльев). В последней работе, кроме того, были разобраны причины методического характера, помешавшие достигнуть успехов некоторым другим авторам, пытавшимся вызвать у дрозофилы мутации препаратами ДНК; эти замечания полностью относятся и к появившейся позже работе ди Паоло<sup>(4)</sup>.

Ввиду принципиальной важности вопроса было решено повторить опыты в большем масштабе с тем, чтобы затем перейти к более углубленному изучению процессов, лежащих в основе направленного мутагенного действия ДНК, и к попыткам применить аналогичные методы к другим организмам. Ниже описаны результаты, полученные в этих проверочных опытах. Методика была такой же, как и в предыдущей работе<sup>(3)</sup>. Подопытные личинки *D. melanogaster* (линия  $w^a$ ) воспитывались на питательной среде, к которой добавлялось 12—13% натриевой соли ДНК, выделенной из зубной железной телят по методу Неймана<sup>(5)</sup>. Использованный препарат ДНК содержал пурины и пиримидины в следующих соотношениях: аденина 27,2%, гуанина 22,0%, тимина 28,4%, цитозина 22,4%. Кроме того, имелась незначительная примесь (около 1,3%) белка. Самцов, выращенных на этой среде скрещивали с посторонними самками  $\hat{y}\hat{y}$ ; самцов  $F_1$  снова скрещивали с та

ими же самками. Всего было проведено три серии опытов, давших одинаковые результаты, которые здесь представлены суммарно.

Как и в предыдущих опытах, добавление к корму ДНК вызывало удлинение периода развития и значительную смертность личинок, более высокую среди самок, чем среди самцов. Многие из мух, развившихся из подвергавшихся воздействию личинок, имели морфологические изменения, главным образом затрагивавшие размеры и строение крыльев. Исследование измене-

Таблица 1

Частота изменений, возникших в  $F_1$

|               | Самки |            | Самцы |            | Процент измененных |                   |
|---------------|-------|------------|-------|------------|--------------------|-------------------|
|               | всего | измененных | всего | измененных | самок              | самцов            |
| Опыт          | 24266 | 32         | 22800 | 170        | $0,132 \pm 0,23$   | $0,746 \pm 0,057$ |
| Контроль      | 22636 | 18         | 21669 | 27         | $0,080 \pm 0,18$   | $0,123 \pm 0,23$  |
| Разница . . . |       |            |       |            | $0,052 \pm 0,029$  | $0,653 \pm 0,69$  |

ний, обнаруженных у особей, подвергавшихся воздействию, показало, что они по наследству не передаются; очевидно, это были морфозы и, может быть, соматические мутации.

В потомстве первого поколения от подвергавшихся воздействию самцов были обнаружены видимые изменения, число и характер которых показаны табл. 1 и 2.

Из табл. 1 и 2 видно, что в потомстве подопытных самцов возникало гораздо больше изменений, чем в потомстве контрольных, причем особенно

Таблица 2

Типы изменений, возникших в  $F_1$

| Тип изменений               | Контроль<br>(44305 особей) | Опыт<br>(47066 особей) |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------|
| Изменения крыльев           | 142                        | 30                     |
| Изменения крыльев и щетинок | 42                         | 4                      |
| Изменения щетинок           | 5                          | 2                      |
| Изменения глаз              | 2                          | —                      |
| Прочие изменения            | 11                         | 9                      |
| Итого . . .                 | 202                        | 45                     |

много изменений наблюдалось среди самцов  $F_1$  опытных серий, что говорит в пользу мутагенности применявшегося воздействия. Значительное большинство изменений, возникших в  $F_1$  опытных серий, затрагивало размеры, форму и строение крыльев, т. е. здесь наблюдалась такая же картина, как и в опытах прошлых лет. Весьма многие изменения крыльев, в том числе резкие, были асимметричными (затрагивали только одно крыло).

Высокая изменчивость сохранялась и во втором поколении, полученном от подопытных самцов, причем характер изменений был таким же, как в  $F_1$ . Значительно меньше изменений (но все же гораздо больше, чем в контроле) наблюдалось и в третьем поколении, причем характер их тоже сохранился. Это снижение частоты изменений особенно заметно у самцов, где изменения встречались чаще, чем у самок. Так, если в опытных сериях  $F_1$  было  $0,75 \pm 0,06\%$  измененных самцов и в  $F_2$   $0,68 \pm 0,05\%$ , то в  $F_3$  их

было только  $0,25 \pm 0,02\%$ . Во всех трех поколениях изменчивость в контроле была незначительной (на уровне наблюдавшейся в  $F_1$ ). В  $F_4$  опытных серий было исследовано сравнительно немного особей; изменчивость среди них, по-видимому, не превышала таковую в контроле.

Генетический анализ изменений, обнаруженных в  $F_1$  и  $F_2$  опытных серий показал, что среди них была по меньшей мере 21 мутация (10 в  $F_1$  и 11 в  $F_2$ ), т. е. приблизительно 1 на 6000 особей. На самом деле число мутаций было там, несомненно, гораздо больше, так как из общего числа 502 измененных особей  $F_1$  и  $F_2$  опытных серий 216 особей не могли быть проверены, потому что погибли, не оставив потомства, а, кроме того, многие асимметрично измененные особи, давшие нормальное потомство, почти несомненно были мозаиками по соматическим мутациям: наблюдавшиеся у них изменения (см. например, рис. 1, 7—9) были совсем иного характера, чем ненаследственные уродства, встречающиеся у дрозофилы. Среди более 65000 особей в  $F_1$  и  $F_2$  контроля не было выявлено ни одной мутации.

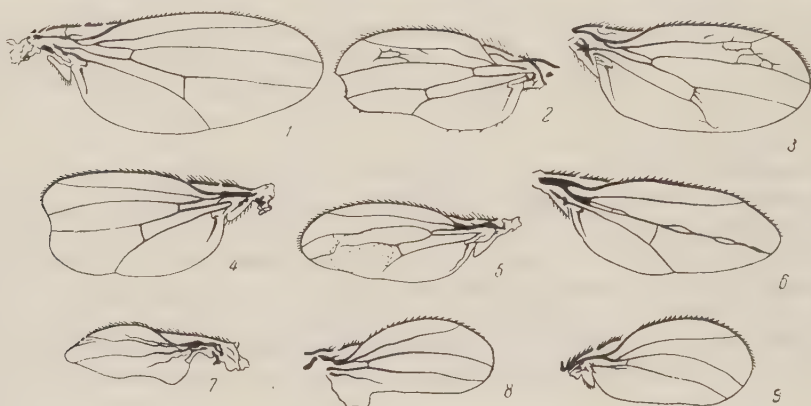


Рис. 1. Некоторые изменения крыльев, наблюдавшиеся в опытах: 1 — нормальное крыло; 2, 3 — мутанты «широкие крылья» — отвилки — «маленькие щетинки» (два аллеля); 4 — мутант «обрезанные крылья» (вероятно Truncate); 5 — мутант «маленькие крылья» (вероятно miniature); 6 — мутант «сближенные жилки» (вероятно аллель fused); 7, 8 — два крыла одного из самцов, не оставивших потомства; 9 — крыло асимметрично измененного самца, давшего нормальное потомство

Характер мутаций, обнаруженных в опытных сериях, полностью соответствовал наблюдавшемуся в опытах прошлых лет. Из 21 мутации 20 затрагивали строение крыльев или одновременно строение крыльев и щетинок и лишь одна — цвет глаз. Среди крыловых мутаций, некоторые из которых изображены на рис. 1, неоднократно встречались повторные возникновения одной и той же мутации; так, сцепленная с полом рецессивная мутация «уменьшенные крылья» (вероятно miniature, 5) возникла два раза, весьма редкая у дрозофилы доминантная аутосомная мутация «широкие крылья» — отвилки на жилках — «утонченные щетинки» (по-видимому, два разных аллеля — 2 и 3) возникла трижды, и т. д. Как уже отмечалось, многие из измененных мух  $F_1$  и  $F_2$ , от которых не удалось получить потомства, имели такие же изменения и, вероятно, тоже были мутантами, так же как и часть особей, мозаичных по измененному признаку. Из 21 выявленной мутации 5 было сцепленных с полом рецессивных и 16 аутосомных доминантных. Как и в опытах прежних лет, мутации возникали то «пучками», то в виде единичных особей, то в виде мозаичных особей, у которых только часть гонад состояла из мутантных клеток.

Исследование 298 половых хромосом, подвергавшихся воздействию самцов методом Clb, не выявило ни одного рецессивного летеля.

Таким образом, проведенная работа полностью подтвердила результаты, полученные в предыдущие годы. Добавление к корму данного препарата

ДНК вызывает у дрозофилы возникновение большого числа видимых мутаций, огромное большинство которых затрагивает строение крыльев. Наблюдается частое возникновение одних и тех же или аллельных мутаций. Частота сцепленных с полом леталей не возрастает или возрастает в очень незначительной степени. Мутагенный эффект препарата характеризуется растянутостью во времени, т. е. обнаруживает последствие, вообще типичное для химических мутагенных факторов.

Вопрос о природе биохимических изменений, которые вызывались в организме дрозофилы применявшимся воздействием и обусловили возникновение направленных мутаций, остается пока неясным и требует дальнейших исследований.

Институт зоологии  
Академии наук УССР

Поступило  
1 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Гершензон, ДАН, 25, 224 (1939). <sup>2</sup> С. Гершензон, ДАН, 26, 609 (1940). <sup>3</sup> С. М. Гершензон, Р. А. Зильберман и др., Журн. общ. биол., 2, 19 (1958). <sup>4</sup> J. A. Di Paolo, Am. Naturalist, 86, 49 (1952). <sup>5</sup> H. Stendel, Handbuch biol. Arbeitsmeth., Abt. 1, 8, 15 (1922).

Н. А. ПЕТРОВА

## О ФИТОПЛАНКТОНЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНЫХ ЗАЛИВОВ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 22 VIII 1958)

Вдоль северо-западного побережья Ладожского озера располагается сложная система крупных заливов и мелких шхер, соединенных многочисленными проливами. Это резко отличает северо-западный район от остальных частей озера, характеризующихся мало расчлененными берегами.

О фитопланктоне северо-западных заливов Ладоги в литературе до сих пор нет никаких сведений. Е. Н. Балахонцев (1909) в своей монографии о фитопланктоне Ладожского озера не затронул северо-западных заливов.

Лабораторией озерадения АН СССР в 1956—1957 гг. проведены круглогодичные исследования Якимварского залива и в июле — августе 1957 г. — маршрутное изучение Сортовальского и Куркийокского заливов. Собранные при этом пробы фитопланктона послужили материалом для настоящей статьи.

Наиболее крупные плесы заливов северо-западного берега — Сортовальского, Якимварского и Куркийокского — представляют собой глубокие (50—110 м) и обширные акватории, широко сообщаемые с озером. В то же время на них сказывается влияние берега и прибрежных мелководных шхерных участков.

В планктоне Сортовальского, Якимварского и Куркийокского заливов обнаружено 270 форм водорослей. В систематическом отношении они распределяются следующим образом (в процентах):

|                 |      |              |     |
|-----------------|------|--------------|-----|
| Bacillariophyta | 47,8 | Xanthophyta  | 1,5 |
| Chlorophyta     | 27,0 | Pyrrhophyta  | 1,0 |
| Cyanophyta      | 17,0 | Euglenophyta | 0,5 |
| Chrysophyta     | 5,2  |              |     |

Диатомовые водоросли преобладают в фитопланктоне не только по количеству форм, но и по их массовости. К этой группе принадлежат все виды-доминанты, развивающиеся в течение большей части года: *Melosira islandica* ssp. *helvetica* O. Müll., *Asterionella formosa* Hass., *Tabellelaria fenestrata* (Lyngb.) Kütz.

Ряд видов диатомовых, синезеленых и золотистых водорослей появляется в массе в отдельные сезоны года, вегетируя сравнительно короткие промежутки времени. Таковы *Melosira italica* ssp. *subarctica* O. Müll., *Pseudosphaerocystis planctonica* Woronich., *Gomphosphaeria lacustris* Chod., *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs., *Dinobryon divergens* Imhof., *Dinobryon cylindricum* Iwanoff.

Массовые формы составляют всего 3,6% от общего числа видов. Все остальные водоросли далеко не так обильны, их количественное развитие никогда не превышает оценки 3 по шестибальной шкале.

В фитопланктоне всех трех заливов 59% составляют виды истинно планктонные и 41% — случайно планктонные. Высокий процент случайно планк-

гонных форм объясняется сильным влиянием берега и многочисленных мелководных шхер. Однако все доминанты и большая часть наиболее постоянных видов фитопланктона относятся к истинно планктонным, что вполне соответствует условиям больших заливов с обширной пелагиалью.

По экологическому характеру большинство водорослей заливов является широко распространенными формами (космополитами), они составляют 69% всех водорослей фитопланктона. В их числе *Asterionella formosa* Hass., *Fragilaria crotonensis* Kitt., *Stephanodiscus astraea* (Ehr.) Grun., *Synedra acus* v. *angustissima* Grun., *Cyclotella comta* (Ehr.) Kütz., *Dinobryon divergens* Imhof., *Dinobryon cylindricum* Iwanoff., *Gomphosphaeria lacustris* Chod.

Меньшую по количеству видов, но наиболее важную для экологической характеристики этих бассейнов группу составляют бореальные (17%) и североальпийские (14%) виды. Бореальные виды, типичные для данных заливов, следующие: *Melosira islandica* ssp. *helvetica* O. Müll., *Melosira italica* ssp. *subarctica* O. Müll., *Tabellaria fenestrata* (Lyngb.) Kütz., *Cocconeis placentula* Ehr., *Pseudosphaerocystis planctonica* Woronich., *Trochiscia aciculifera* (Lag.) Hansg., *Cosmarium abbreviatum* v. *planctonicum* W. and G. S. West.

К североальпийским формам относятся *Didimosphaeria geminata* (Lyngb.) M. Schmidt., *Eunotia veneris* (Kütz.) O. Müll., *Gomphonema ventricosum* Greg., *Diploneis litoralis* var. *arctica* Cl., *Achnanthes calcar* Cl., *Achnanthes lanceolata* var. *elliptica* Cl., *Achnanthes laterostrata* Hust., *Mallomonas coronata* Boloch., *Dinobryon bavaricum* Imh., *Microcystis ichthyoblabe* Kütz., *Staurastrum spongiosum* v. *Griffithsianum* (Näg.) Lagerh.

Такой видовой состав фитопланктона свидетельствует о господстве низких температур в режиме водоемов. На холодный и олиготрофный характер заливов указывает также резкое преобладание диатомовых водорослей и низкий процент и слабое развитие синезеленых.

По отношению к присутствию солей в воде водоросли заливов являются по преимуществу индифферентами, т. е. типично пресноводными видами, способными, однако, обитать и в присутствии очень небольших количеств солей в воде. Эта группа составляет 78,2% всех водорослей планктона. К ней относятся *Melosira islandica* ssp. *helvetica* O. Müll., *Melosira italica* ssp. *subarctica* O. Müll., *Tabellaria fenestrata* (Lyngb.) Kütz., *Pseudosphaerocystis planctonica* Woronich., *Gomphosphaeria lacustris* Chod. и др.

В планктоне в заметном количестве (15,5%) присутствуют галофобы — виды, не переносящие даже самой незначительной примеси солей в воде. Это *Tabellaria flocculosa* (Roth.) Kütz., *Eunotia faba* var. *intermedia* (Krasske) A. Cl., *Eunotia lunaris* v. *subarcuata* (Näg.) Grun., *Spondylosium planum* (Woll.) W. and G. S. West., *Closterium eboracense* Turner., *Cosmarium Simii* Roy and Biss., *Dinobryon cylindricum* Iwanoff., *Dinobryon divergens* Imhof.

Во всех заливах встречено сравнительно мало галофилов (6,3%), т. е. видов, обитающих в пресных водах, причем незначительное повышение содержания солей благоприятно сказывается на их развитии. Среди них наиболее обычны *Asterionella formosa* Hass., *Fragilaria crotonensis* Kitt., *Rhoicosphenia curvata* (Kütz.) Grun., *Caloneis silicula* var. *ventricosa* (Ehr.) Donk., *Cymbella pusilla* Grun., *Navicula meniscus* var. *upsaliensis* Grun., *Navicula hungarica* Grun., *Fragilaria pinnata* Ehr., *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs.

Особенностью экологического состава водорослей заливов является очень заметное присутствие ацидофильных видов (15,5%), развитие которых стимулируется пониженным содержанием в воде pH. Наиболее часты ацидофильные виды среди десмидиевых и диатомовых водорослей *Spondylosium planum* (Woll.) W. and G. S. West., *Hyalotheca dissilens* (Sm.) Bréb., *Staurastrum paradoxum* Meyen., *Staurastrum lunatum* Ralfs., *Staurastrum lunatum* var. *planctonicum* W. and G. S. West., *Cosmarium Logiense* Bissett., *Cosmarium abbreviatum* var. *planctonicum* W. and G. S. West., *Closterium*

juncidum Ralfs., Closterium Kützingii Bréb., Eunotia lunaris var. subarcuata (Näg.) Grun., Eunotia faba var. intermedia (Krasske) A. Cl.

Присутствие значительного количества ацидофильных водорослей, по-видимому, связано с влиянием подтока вод из сфагновых и гипновых болот и заболоченных почв лесов вдоль берегов этих заливов.

Видовой состав фитопланктона всех трех исследованных заливов очень сходен. Так, например, количество общих форм в Сортовальском и Куркийском заливах достигает 97%.

В общих чертах фитопланктон Сортовальского, Якимварского и Куркийского заливов Ладожского озера типичен для глубоких олиготрофных пресноводных северобореальных водоемов. Для них характерно резкое преобладание диатомовых водорослей и большое количество холодолюбивых форм. Значительная примесь ацидофильных элементов и высокий процент случайно планктонных видов свидетельствуют о сильном влиянии берега на фитопланктон заливов.

Лаборатория озероведения  
Академии наук СССР

Поступило  
22 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Н. Балахонцев, Ботанико-биологические исследования Ладожского озера, СПб., 1909. <sup>2</sup> Н. А. Петрова, Бот. журн., 43, № 12 (1958).

Т. Б. КАЗАНСКАЯ

## ВЛИЯНИЕ СОЕОВОГО МАСЛА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ НА СТРЕПТОМИЦИНООБРАЗОВАНИЕ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 7 VIII 1958)

В последние годы были селекционированы штаммы *Act. Streptomycini*, образующие большие количества стрептомицина на среде с соевой мукой. Известно, что в соевой муке содержится до 19% масла<sup>(1)</sup>. Предварительные опыты показали, что на среде с обезжиренной соевой мукой снижается стрептомицинообразование. Это соответствует данным Перльман и Вагман<sup>(2)</sup>, в опытах которых *Streptomyces griseus* так же хорошо использовал растительные и животные масла, как глюкозу — без снижения антибиотикообразования.

Мы решили выяснить, как влияет соевое масло и его компоненты на стрептомицинообразование у *Act. streptomycini*.

Все микробиологические опыты проводились со штаммом ЛС-1 на среде следующего состава: глюкозы 2%,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,3%, NaCl 0,25%,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,05%,  $\text{CaCO}_3$  0,3% и дистиллированная вода. К этой среде прибавляли или 2% соевой муки, или другой источник органического вещества. Посевной материал выращивался в течение 3 суток при температуре 26—28° на качалке, вращающейся со скоростью 240 об/мин. Состав сред посевных и опытных колб всегда был одинаковым.

В табл. 1 и 2 приведены лишь основные результаты опытов, т. е. из цифровых данных, полученных на протяжении 5—6 суток, выбраны максимальные значения количества стрептомицина, а также приведено конечное значение рН.

В ряде опытов указано время, когда в среде исчезали аммонийный азот и глюкоза. В опытах с соевой мукой не определялась биомасса, так как при центрифугировании культуральной жидкости на дно пробирки вместе с микцеллем оседала мука.

При извлечении масла петролейным эфиром из 2 партий соевой муки мы получили цифры, соответствующие литературным данным<sup>(1)</sup>: на долю масла в соевой муке приходилось 18,5%.

Сначала мы сравнили развитие штамма ЛС-1 на необезжиренной и обезжиренной соевой муке. Данные этих опытов приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что на среде с обезжиренной соевой мукой образование стрептомицина снижается в 2—3 раза, при этом конечное рН среды значительно повышается. Одновременно из таблицы следует, что с уменьшением количества органического азота, вносимого в среду с обезжиренной соевой мукой, так же снижается выход антибиотика.

Затем мы провели несколько опытов по выяснению влияния соевого масла и некоторых его компонентов на стрептомицинообразование.

Навески масла и его компонентов добавлялись в среды на основании данных Л. М. Иольсон<sup>(1)</sup>. На долю насыщенных кислот в соевом масле приходится в среднем 10%, на ненасыщенные 80% и на долю глицерина 10%. Если принять во внимание только жирные кислоты, содержащиеся в наибольшем количестве в соевом масле, и глицерин, то оказывается, что

при пересчете на углерод необходимо брать следующие навески масла, кислот и глицерина (в миллиграммах на 100 мл среды):

|                     |     |                           |     |
|---------------------|-----|---------------------------|-----|
| Соевое масло        | 370 | Этиловый эфир стеариновой |     |
| Олеиновая кислота   | 348 | кислоты                   | 345 |
|                     |     | Пальмитиновая кислота     | 320 |
| Стеариновая кислота | 350 | Глицерин                  | 680 |

Если к обезжиренной соевой муке добавлять одновременно 2—3 соединения из только что перечисленных, то навески их необходимо соответственно изменить.

Таблица 1

Влияние необезжиренной и обезжиренной соевой муки на стрептомицинообразование

| Источник органического вещества в среде | Колич. в среде<br>N орг, мг-% | Стрепто-<br>мицин,<br>γ/мл | Время<br>макс. обра-<br>зования<br>стрептоми-<br>цина, сутки | Конечн.<br>рН | Колич.<br>стрептоми-<br>цина, % |
|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| Необезжир. соевая мука (контроль)       | 120                           | 775                        | 5                                                            | 7,64          | 100                             |
| Обезжир. соевая мука                    | 148                           | 450                        | 5                                                            | 8,00          | 58                              |
| Необезжир. соевая мука (контроль)       | 120                           | 1100                       | 5                                                            | 7,73          | 100                             |
| Обезжир. соевая мука                    | 120                           | 325                        | 4                                                            | 8,25          | 29                              |

Таблица 2

Влияние соевого масла и его компонентов на стрептомицинообразование

| Источник органического вещества в среде  | Стрепто-<br>мицин,<br>γ/мл | Время<br>макс. обра-<br>зов. стреп-<br>томицина,<br>сутки | Конечн.<br>рН | Время употребле-<br>ния, сутки** |         | Колич. стрептомицина |                                        |
|------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------|---------|----------------------|----------------------------------------|
|                                          |                            |                                                           |               | NH <sub>3</sub>                  | глюкозы | % к кон-<br>тролю    | % к среде<br>с обезжир.<br>соев. мукой |
| Необезжир. соевая мука (контроль)        | 970                        | 3—5                                                       | 7,93          | 3                                | 3       | 100                  | —                                      |
| Обезжир. соевая мука                     | 250                        | 5                                                         | 8,11          | —                                | —       | 26                   | 100                                    |
| Обезжир. соевая мука:<br>+ соевое масло  | 749                        | 4—5                                                       | 8,00          | 3                                | 3       | 77                   | 300                                    |
| + стеариновая кислота                    | 495                        | 4—5                                                       | 7,93          | —                                | 4       | 55                   | 198                                    |
| + пальмитиновая кислота                  | 910                        | 5                                                         | 7,99          | —                                | 3       | 90                   | 362                                    |
| + олеиновая кислота                      | 480                        | 4                                                         | 7,45          | —                                | 4       | 49                   | 192                                    |
| + глицерин                               | 512                        | 3—5                                                       | 7,22          | 3                                | 4       | 53                   | 204                                    |
| + стеариновая кисл.<br>+ глицерин        | 500                        | 5                                                         | 7,93          | 3                                | 4       | 51                   | 200                                    |
| + пальмитиновая кислота + глицерин       | 540                        | 5                                                         | 7,99          | —                                | 3       | 55                   | 260                                    |
| + этиловый эфир<br>стеариновой кисл.     | 185                        | 5                                                         | 8,33          | —                                | 4       | 19                   | 74                                     |
| + этиловый спирт* +<br>стеариновая кисл. | 450                        | 5                                                         | 8,31          | —                                | 3       | 46                   | 180                                    |

\* Этиловый спирт добавлялся после стерилизации среды.

\*\* Минус означает, что в течение всего опыта соединение не использовалось до конца.

Так как при стерилизации сред, содержащих жирные кислоты и мел, получаются нерастворимые кальциевые соли жирных кислот, мы в следующих опытах во всех вариантах мел стерилизовали отдельно.

В табл. 2 приведены средние результаты из 3 опытов по выяснению влияния масла, жирных кислот и глицерина на стрептомицинообразование. Из таблицы видно, что наилучшие результаты были получены на средах обезжиренной соевой мукой при добавлении пальмитиновой кислоты или соевого масла.

Любое масло представляет сложный эфир глицерина и жирной кислоты, что заставило нас предположить, что наличие эфирной связи у жирной кислоты может иметь определенные преимущества для использования такого соединения штаммом ЛС-1. Опыты этого не подтвердили. Оказалось, что на среде со стеариновой кислотой — одной или в смеси с этиловым спиртом — образовывалось до 50% антибиотика по сравнению с контролем. На среде с этиловым эфиром стеариновой кислоты образование антибиотика было незначительным (19% от контроля). К сожалению, из-за отсутствия соответствующих глицеридов мы были лишены возможности продолжить исследования в этом направлении.

Таким образом, опыты по выяснению влияния соевого масла и его компонентов на стрептомицинообразование *Actinomyces streptomycini* (штамм С-1) показали следующее:

1. На средах с обезжиренной соевой мукой образование стрептомицина снижалось в 2—3 раза.

2. При добавлении к обезжиренной соевой муке пальмитиновой кислоты или соевого масла количество стрептомицина в среде увеличивалось в 3—5 раз и достигало при этом 80—90% от выходов антибиотика на нативной муке.

Выражаю благодарность акад. В. Н. Шапошникову за руководство работой.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
5 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. И. Иольсон, Соя. Химия, технология и применение, М.—Л., 1932.  
D. Perlman, G. H. Wagman, J. Bacteriol., 63, № 2, 253 (1952).

С. А. МИЛЕЙКОВСКИЙ

## ЛУННАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ НЕРЕСТА У ЛИТОРАЛЬНЫХ И ВЕРХНЕСУБИТОРАЛЬНЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ БЕЛОГО МОРЯ И ДРУГИХ МОРЕЙ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 8 VIII 1958)

Лунная периодичность размножения и нереста, свойственная многим видам литоральных беспозвоночных тропических и бореальных морей<sup>(15)</sup>, для фауны литорали арктических морей до сих пор в литературе не отмечалась.

Наличие лунной периодичности в размножении литоральных беспозвоночных Белого моря было установлено нами путем изучения динамики численности в планктоне их пелагических личинок; достоверность же результатов обработки количественных проб морского холо- и меропланктона доказана статистически<sup>(7-10)</sup>.

Материал собирался в Великой Салме — проливе между п-о. Кинг и о. Великий (Белое море, Кандалакшский залив). С 26 VI по 14 IX 1957 было взято 58 количественных проб планктона. Пробы брались раздельно с горизонтов 16—8 и 8—0 м сетью Джеди из газа № 43 с замыкателем. Изучалась динамика численности всех личинок донных беспозвоночных, а также (для сравнения) ряда постоянных планктеров и их личинок. Все пробы фиксированные 4% формалином, были просчитаны тотально. Для построения графиков использовалась величина плотности данного вида в 1 м в слое 16—0 м, так как численность всех изучаемых видов изменялась в этих горизонтах синхронно. Кроме того во всех графиках эмпирические неравномерные ряды (пробы брались часто, в июле через день — два, в августе — сентябре через два-четыре дня, но не совсем регулярно, главным образом из-за погоды) переведены линейной интерполяцией в равномерные — трехдневные. Это, а также взятие всех проб в одну и ту же фазу прилива (на полной воде) и на одном и том же месте В. Салмы позволили в значительной степени снять элемент случайности. Так как максимальная глубина В. Салмы около 25 м, а преобладают глубины до 20 м, то личинки донных беспозвоночных, встречавшиеся в ее планктоне, все принадлежали к литоральным и верхнесублиторальным видам.

Как показал анализ, динамике численности большей части личинок донных беспозвоночных из планктона В. Салмы присущ единый закономерный ритм, отражающий лунную периодичность нереста данных видов (рис. 1 а — е). Лунная периодичность нереста свойственна, по нашим данным, следующим беспозвоночным В. Салмы: брюхоногим *Lacuna divaricata* (O. Fabr.), *Littorina littorea* L.; *Diaphana minuta* Brown, *Philine aperta* L., *Limapontia capitata* Müll., *Eubranchius exiguus* (A. a. H.), *Tergipes despectus* Johnston; а также, вероятно, еще ряду видов из отряда голожаберных<sup>(3)</sup>; она присуща ряду двустворчатых — *Mytilus edulis* L., *Macoma baltica* L., *Mya arenaria* L.; некоторым усоногим — *Balanus balanus* L., *Verruca strömia* O. F. Müller; ряду мшанок и иглокожих *Ophiopholis aculeata* L., *Ophiura robusta* Ayers, *Asterias rubens* L. (см. рис. 1), а также, очевидно, судя по суммарной динамике численности, и ряду видов *Polychaeta*.



В. Салмы, а также их личинок: *Aglantha digitalis* (O. F. Müller), *Hydra medusae* Trachylina, *Fritillaria borealis* Lohman (Appendicularia), *Sagittella elegans* Verrill (Chaetognatha), *Limacina helicina* Phipps, *Clione limacina* Phipps (Gastropoda, Opisthobranchia) — напротив, не показывает наличия у них закономерного ритма нереста (рис. 1 ж, з); кажущееся сходство объясняется тем, что у этих видов за весенне-летний период сменяются два поколения дающие два пика численности.

Огностительно природы лунной периодичности размножения у морских литоральных беспозвоночных существуют многочисленные гипотезы. Мы остановимся здесь только на важнейших. Амирталингэм<sup>(6)</sup> считал одной из причин имеющуюся, якобы, лунную периодичность в цветении фитопланктона. Корринга<sup>(15)</sup> признает существование двух типов лунной периодичности размножения, каждый из которых вызывается, по его мнению, особым комплексом экзогенных факторов: 1-й тип — вид нерестится несколько раз в течение лунного месяца, причем наиболее интенсивно в период квадратурных и сизигийных приливов или вскоре после них. Факторы: длительность сезона нереста (более двух недель); обитание в зоне с приливной волной высотой более 1 м, вследствие чего ритмичные изменения в давлении воды при изменении высоты волны вызывают, по его мнению, соответствующие изменения в ходе гаметогенеза. 2-й тип — вид нерестится один раз в лунный месяц, обычно в период наибольшей интенсивности лунного света во время полнолуния или вскоре после него, причем всего один раз в год, каковой тип, по Корринга, наблюдается у видов с сумеречным образом жизни. Факторы: укороченность сезона нереста (менее двух недель), обитание в зоне с приливной волной высотой менее 1 м. Корринг, впрочем, отметил и исключения из данных правил. В отличие от Корринга сводящего все к экзогенным факторам, Хэркер<sup>(14)</sup> считает, что лунная периодичность, проявляющаяся в различных жизненных отправлениях морских беспозвоночных, есть результат наложения друг на друга и совпадения в ряде двух присущих им эндогенных физиологических ритмов: 24-часового и приливо-отливного. Среди беломорских беспозвоночных, обладающих лунной периодичностью нереста, можно выделить оба типа по Коррингу. Все вышеупоминавшиеся виды принадлежат к 1-му типу, а такие формы как *Nereis pelagica* L., *N. virens* Sars., а также, вероятно, еще некоторые полихеты и *Tonicella marmorea* (Fabricius) (из Loricata) — ко 2-му типу. Однако с тем, как объясняет Корринга природу обоих типов, никак нельзя согласиться.

В Кандалакшском заливе высота приливной волны достигает 2,5 м (16), однако здесь представлены оба типа. Роение гетеронереидной стады *N. virens* в 1956—1958 гг. приходилось на разные фазы луны, но неизменно на весеннюю температуру воды 9—11°. В безливном Черном море наблюдается лунная периодичность (1-го типа по Корринга!) в роении двух видов полихет<sup>(2)</sup>. Дюкро<sup>(11)</sup>, воздействуя на виды *Gibbula* (Gastropoda, Opisthobranchia) резкими переменаами температуры воды в аквариуме, обнаружил, что максимальный вымет ими половых продуктов в ответ на раздражение приходится на время квадратурных и сизигийных приливов в море. Все это говорит в пользу мнения Хэркера о том, что лунная периодичность в различных сторонах жизнедеятельности морских беспозвоночных есть, в первую очередь, проявление эндогенных физиологических ритмов самого организма. Однако Хэркер, в свою очередь, упускает из виду, что эта периодичность выработалась у обитателей литорали и верхней сублиторали в результате естественного отбора<sup>(1)</sup>, под воздействием целого комплекса экзогенных факторов. Черновская<sup>(5)</sup> показала, что характер суточных изменений температуры воды, солености, щелочности, содержания силиката и окисляемости на литорали восточного Мурмана связан, в первую очередь, с периодичностью приливо-отливных явлений и одинаков для всех сезонов года и всех типов литорали. Очевидно, эта закономерность должна быть присуща в той или иной степени литорали всех морей открытого типа.

(беломорские и черноморские беспозвоночные, обладающие лунной периодичностью размножения, — не эндемики, а сравнительно недавние, в геологическом смысле слова, вселенцы из Атлантики, поэтому и они лишь подтверждают правило). Нам кажется, что ритмика, присущая всему этому комплексу факторов, не может не оказывать влияния на ритмику всех физиологических процессов обитателей литоральной и верхнесублиторальной зон. Несомненно также, что на ход гаметогенеза и эмбриогенеза у этих видов влияют и такие факторы, как закономерное изменение времени осушки литорали и динамика пищевых запасов на дне и в планктоне. Так как для эмбрионального развития морских животных требуется определенное для каждого вида количество тепла, то в морях арктических, бореально-арктических и бореальных в холодное время года в размножении обитающих в них видов лунной периодичности не наблюдается — вследствие замедления хода процессов гаметогенеза и эмбриогенеза низкой температурой воды.

Нам кажется, что лунная периодичность нереста у морских литоральных и верхнесублиторальных беспозвоночных есть проявление эндогенных физиологических ритмов самого организма, выработавшихся и закрепившихся в процессе естественного отбора под воздействием комплекса экзогенных ритмично изменяющихся факторов среды, характерного для побережий морей открытого типа. Проявление лунной периодичности контролируется, помимо воздействия данного комплекса, еще и такими, хотя и не ритмичными, зато подверженными сезонным изменениям факторами, как температура воды и динамика пищевых запасов всей данной акватории (а не только литорали).

В заключение пользуемся возможностью выразить свою признательность Л. А. Зенкевичу, Я. А. Бирштейну и В. А. Брочкой за внимание и ценные советы, а также Ан Де Гюну и Б. Виленкину за помощь при сборе материала.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
7 VIII 1958

Полярный научно-исследовательский институт  
морского рыбного хозяйства и океанографии

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ч. Дарвин, Происхождение человека и половой отбор, 1874. <sup>2</sup> М. И. Киселева, ДАН, 117, № 4 (1957). <sup>3</sup> С. А. Милейковский, ДАН, 120, № 6 (1958). <sup>4</sup> Н. Ю. Соколова, Тр. Всесоюзн. гидробиол. общ., 8 (1958). <sup>5</sup> Е. Н. Черновская, Гидрологические и гидрохимические условия на литорали восточного Мурмана и Белого моря, Изд. АН СССР, 1956. <sup>6</sup> C. Amirthalingam, J. Mar. Biol. Ass. UK, (N. S.), 15 (1928). <sup>7</sup> H. Barnes, *ibid.*, 28, 3 (1949). <sup>8</sup> H. Barnes, *ibid.*, 29, 1 (1950). <sup>9</sup> H. Barnes, T. B. Bagenal, *ibid.*, 29, 3 (1950). <sup>10</sup> H. Barnes, S. M. Marshall, *ibid.*, 30, 2 (1951). <sup>11</sup> C. Ducros, C. R. Soc. Biol., 151, 2 (1957). <sup>12</sup> T. Gascoigne, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 63, 1 (1957). <sup>13</sup> S. Hamada, T. Ino, Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab., 16 (1957). <sup>14</sup> J. E. Harker, Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc., 33, 1 (1958). <sup>15</sup> P. Korringa, Ecol. Monogr., 17, 3 (1947). <sup>16</sup> G. Thorson, Medd. Kom. Danm. Fisk og Havunders., ser. Plankton, 4 (1946). ▴

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. С. ГЛИКМАН

О ТЕМПАХ ЭВОЛЮЦИИ ЛАМНОИДНЫХ АКУЛ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 10 VIII 1958)

Приписывая современным и вымершим родам акул весьма длительное существование, палеонтологи, как правило, не дооценивают конвергенции, учесть которую возможно при исследовании степени развития различных признаков в разное время, и изменяемости организмов в процессе эволюции. Последнее приводит к особо серьезным заблуждениям. Ископаемым формам навязываются признаки современных видов, в результате чего современные виды соединяются с вымершими видами далеких групп, а ископаемые виды близких групп, обладающие явными систематическими отличиями, палеонтологи соответственно резко разделяют и соединяют с далекими группами.

Из ископаемых ламнид полное озубление известно только у *Oxyrhina mantelli*. Эта форма тесно примыкает к современным ламнидам по следующим признакам: 1) зубная формула  $\frac{13}{12}$  (аналогичная формула у большинства современных ламнид), 2) ножевидная коронка, 3) массивный корень, 4) отсутствие симфизных зубов, 5) особенность зубов верхней челюсти заключающаяся в том, что они несколько шире зубов нижней челюсти и их коронки крупнее. Однако у представителей *Carcharhinidae* — семейства генетически не связанного с ламнидами, — зубная формула и другие только что отмеченные признаки озубления аналогичны. Это является показателем того, что подобное строение зубного аппарата для акул с зубами, выполняющими функцию резанья, весьма удобно. Отсюда надо полагать, что разные группы акул, обладающие режущими зубами, независимо друг от друга могли выработать однотипный характер озубления.

Если не считать *Isurus guntheri* — вида, относящегося или к роду *Odontaspis*, или к особому роду сем. *Lamnidae*, — зубные формулы у представителей семейства достаточно постоянны, и *Oxyrhina mantelli* не представляет в этом отношении исключения. Однако если у *O. mantelli*, при формуле  $\frac{13}{12}$ , самые задние зубы мало отличаются по форме и величине от передних, то у современных видов, наоборот, при той же формуле, самые задние зубы резко уменьшены и имеют тенденцию к редукции. Из этого следует, что формула у *O. mantelli* относительно более постоянна, а у современных родов *Lamna*, *Isurus* и *Carcharodon*, а также *Alopias* и *Odontaspis* этот процесс становления постоянной зубной формулы, связанный со смещением задних зубов к углам пасти, их уменьшением и последующей редукцией, еще не закончен. Самые задние 3—4 зуба каждого вида этих родов, вероятно, в дальнейшем будут подвержены полной редукции (не случайна зубная формула их изменчива в пределах одного вида). Особняком стоят виды *Alopias vulpinus* и *Isurus guntheri*, обладающие почти вдвое большим, по сравнению с другими ламнидами, числом зубов. Процесс редукции их зубов, в случае усиленного развития последних в сторону режущих орудий, не ограничится у них только самыми задними зубами, что следует также сказать о видах *Odontaspis*.

Наличие непостоянной зубной формулы, варьирующей весьма резко у близких видов и даже несколько изменчивой в пределах одного вида; приближенность ветвей корня у задних зубов и, следовательно, относительно небольшая протяженность участка челюсти, занимаемого ими,— эти признаки указывают на недавнее появление в эволюции всех современных представителей сем. Lamnidae.

Эти особенности резко отделяют ламнид от *O. mantelli*, происходящей от *Isurus denticulatus*, который, в свою очередь, ведет свое начало от рода *Paraisurus*. Вся эта группа может быть объединена в сем. *Cretoxyrhinidae* fam. nov.

#### Сем. CRETOXYRHINIDAE fam. nov.

**Д и а г н о з.** Все зубы челюсти обладают толстыми массивными коронками, расположенными на массивных корнях. Передние зубы рвущие, боковые и задние режущие широко-ножевидные. Задние ряды зубов не обнаруживают склонности к редукции. Маленькие симфизные зубы отсутствуют; добавочные вершины исчезают на ранних стадиях развития зубного аппарата, а у передних зубов вообще отсутствуют уже у *Paraisurus macrohiza*,— по-видимому, родоначального вида в этом семействе. Сем. *Cretoxyrhinidae* следует производить от сем. *Orthacodidae*. Существование вероятного предка сем. *Cretoxyrhinidae*— вида *Paraisurus macrohiza* (Pictet et Campiche) Gluck.— ограничено альбом. До настоящего времени от семейства не осталось ни одного вида. Вымирание его представителей, по-видимому, приурочено к концу верхнего мела.

#### Род *Cretoxyrhina* gen. nov.

**Д и а г н о з.** Зубная формула  $\frac{13}{12}$  у *O. mantelli*. Озубление аналогично озублению *Isurus*, но задние зубы имеют значительно шире расставленные корни, превышающие высоту коронки по своей длине в несколько раз. Зубы отвечают режущей функции значительно больше, чем зубы современного рода *Isurus* (большой угол в вершине зуба). Добавочные зубы коронок отсутствуют, по крайней мере, у передних зубов. Тип рода *Oxyrhina mantelli*.

Расстояние между ветвями корня зубов *Cretoxyrhina mantelli* во много раз превышает высоту коронок тех же зубов. У современных ламнид коронка задних зубов равна продольной длине корня или не более чем вдвое меньше. В абсолютных величинах продольная длина корней у задних зубов *S. mantelli* в два-три раза больше, чем у задних зубов современных ламнид (сравниваются зубы с коронками равной высоты). Мало того, продольная длина корня, например, верхней челюсти, у самого заднего зуба укладывается не более трех раз в продольной длине пятого и шестого зубов, т. е. зубов с наиболее расставленными корнями. Продольная длина предпоследнего (двенадцатого) зуба укладывается в длине корней 5 и 6 зубов уже менее двух раз. В противовес этому, у современного вида *Isurus oxyrhinchus*, у которого в верхней челюсти также 13 зубов, а пятый и шестой имеют аналогично наиболее расставленные корни, продольная длина корня самого заднего зуба укладывается в длине корня пятого и шестого зубов более 5 раз, длина корня двенадцатого зуба 4 раза, одиннадцатого почти 3 раза, десятого более 2 раз и только длина корня восьмого зуба укладывается в длине пятого и шестого соответственно так же, как длина двенадцатого зуба *S. mantelli* в длине пятого и шестого зубов. У других современных ламнид наблюдается картина, аналогичная той, которую мы видим у *Isurus oxyrhinchus*.

Несомненно, что зубы *Isurus* развиваются в режущие пластинки. В этом отношении современные виды *Isurus* достигли значительно меньшего, нежели зубы меловой *S. mantelli*, у которой при очень большом угле в вершине зуба ширина коронок боковых зубов превосходит высоту коронки.

В свете этого совершенно невероятно предположить, что режущие зубы современного *Isurus*, у которого ширина коронок никогда не достигает по величине высоты их, а угол в вершине зубов сравнительно мал, возникли из зубов меловых *C. mantelli* или *C. denticulata*. Аналогичные соображения следует высказать при сравнении меловых и современных видов рода *Lamna*.

Род *Lamna*, как и род *Isurus*, появляется, судя по характеру озубления его современных представителей, сравнительно недавно, ответвившись с рода *Odontaspis*. Подобно *Isurus* и *Odontaspis*, этот род имеет концентрацию действующих зубных рядов в передней части челюсти, что касается других особенностей строения зубного аппарата, то они аналогичны тому, что мы наблюдаем у рода *Isurus*. Отличия же в строении зубов современных видов *Lamna* и меловой *Lamna appendiculata* заключаются в следующем: зубы у *Lamna appendiculata* режущие и коронки их довольно широко уплощенные перпендикулярно своим краям, тогда как у современных *Lamna*, несмотря на наличие заостренных краев коронок, зубы с относительно более толстыми и узкими коронками. Добавочные зубчики у современных *Lamna* имеют явную тенденцию к редукции и у некоторых экземпляров полностью отсутствуют и в связи с этим не могут считаться важным систематическим признаком. Однако, даже когда добавочные зубцы отсутствуют, главная вершина располагается на участках корня, освобожденных от добавочных зубов, только своим основанием, которое образует узкие настилы эмали на тех местах, где раньше помещались добавочные зубцы. В дальнейшем вся коронка имеет возможность расшириться, так как она непропорционально уже расширенного основания. Любопытно также, что в саратовском сеномане в трех горизонтах, расположенных один над другим, у зубов *L. appendiculata* угол в вершине коронок в среднем последовательно увеличивается. Так, если 50 зубов нижнего горизонта имеют среднюю величину угла в вершине зуба в  $38^\circ$ , то такое же количество зубов имеет среднюю величину этого угла в  $44^\circ$  в среднем горизонте и в  $47^\circ$  в верхнем горизонте.

Большой материал из саратовского сеномана показывает, что *L. appendiculata*: во-первых, имеет самые задние зубы относительно крупные с широко расставленными корнями, в отличие от современных видов; во-вторых, вершинный угол ее зубов больше угла современных видов; в-третьих, ветви корней ее зубов уплощены в передне-заднем направлении, в отличие от округлых толстых ветвей современных форм.

Все это дает основание считать *L. appendiculata* типом рода *Cretalamna* gen. nov. и, предположительно, относить ее к сем. *Odontaspidae* (возможно, что *L. appendiculata* относится к особому семейству меловых ламнид).

Относительно рода *Carcharodon* следует указать, что основным признаком этого рода является зазубренность края коронки. Без учета времени этот признак не имеет никакого значения, и род *Carcharodon* следует считать сборным. Собственно род *Carcharodon*, по-видимому, появляется лишь в миоцене и происходит от какого-нибудь особого рода, ответвившегося от *Odontaspis*.

Следует предполагать, что конвергенция в эволюции разных групп наблюдается тем чаще, чем они ближе друг к другу в генетическом смысле. Таким образом, при оценке систематических признаков следует учитывать их историческое развитие и направление этого развития.

В саратовском сеномане найден особый вид *Cretoxyrhina denticulata*, у которого на передних зубах добавочные зубцы отсутствуют, на боковых развиты, а на задних относительно очень велики (будучи равны по абсолютной величине добавочным зубцам боковых зубов, они кажутся больше за счет уменьшения коронок). Измерения показали, что величина добавочных зубцов у этой формы, как и у современных видов *Lamna* и *Odontaspis*, зависит от высоты коронки и при значительном развитии главного конуса добавочные зубцы редуцируются. Та же закономерность наблюдается и при увеличении зубов во времени.

Каждый морфологический признак в каждом отдельном случае может иметь разное значение. Так, например, у современных представителей *Lamna*, даже при отсутствии добавочных зубцов на зубах, при постановке зуба корнем вверх, коронка будет иметь форму «Т», в то время, как у многих меловых и третичных видов, относимых к роду *Lamna*, коронка будет иметь при аналогичном расположении форму латинской буквы «V», несмотря на наличие добавочных вершин.

Изложенные факты лишней раз подтверждают предположение о бурной эволюции акул и быстрой смене одних форм другими. Дополнительным примером, демонстрирующим, насколько быстро изменяется в эволюции сама зубная формула, может служить филогенетическая линия *Palaeosogae* — *Anasogae*.

Геологический музей им. А. П. Карпинского  
Академии наук СССР

Поступило  
14 VII 1958

М. А. МАЛЕВИЦКАЯ

О ЗАВОЗЕ ПАРАЗИТА СО СЛОЖНЫМ ЦИКЛОМ РАЗВИТИЯ,  
*BOTHRIOCEPHALUS GOWKONGENSIS* YEN, 1955,  
ПРИ АККЛИМАТИЗАЦИИ АМУРСКИХ РЫБ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 14 VII 1958)

В рыбоводной практике известно много случаев распространения паразитов с прямым развитием при перевозке рыб в новые водоемы. Такие завезенные паразиты иногда размножаются в новых водоемах в массовых количествах и нередко даже способны приживаться на новых хозяевах. Так, например, вместе с севрюгой из Каспийского моря был завезен в Аральское море моногенетический сосальщик *Nitzschia sturicnis* (1); вместе с амурским сазаном во многие прудовые хозяйства Европейской части СССР, в том числе и УССР, были завезены *Dactylogyrus solidus* и *Ychthyophthirium multifiliis* (2); с карликовым сомом в озера БССР и УССР проник из Северной Америки *Ancyrocephalus pricii* (3).

Случаев завоза паразитов со сложным циклом с акклиматизируемыми рыбами в новые водоемы до последнего времени в СССР зарегистрировано не было (2, 4). Лишь недавно (5) появилось сообщение о нахождении в черноморской кефали, акклиматизированной в Каспийском море, трех видов трематод явно черноморского происхождения. Нами констатирован еще один факт подобного рода.

Во второй половине октября 1957 г. при паразитологическом вскрытии восьми сеголетков карпа, длиной (l) от 7 до 11 см, доставленных из колхоза им. Жданова села Здоровок (окрестности г. Василькова Киевской обл.) нами в передней части кишечника шести рыб был обнаружен представитель *Cestodes*, ранее не указанный для прудового карпа. Из 28 паразитов 8 были представлены сколексами, а 20 имели различное число члеников (рис. 1).

Черви отличались крупными сколексами с хорошо развитыми ботриями. У живых паразитов форма головки очень изменчива. У фиксированных червей она уплощается и приобретает почти сердцевидную форму, а при постепенном отмирании в воде сколекс вытягивается в продольном направлении (рис. 2).

Так как в пруды Здоровковского колхоза в свое время была завезена выловленная из р. Амура в окрестностях г. Хабаровска молодь белого амура (*Stenopharyngodon idella*), толстолобика (*Hypophthalmichthys molitrix*) и змееголова (*Ophiocephalus argus warpachowskii*), которая осенью не была обловлена полностью, а в водоснабжающем пруду осенью 1957 г. было выловлено несколько змееголовов, то явилось предположение об дальневосточном происхождении найденного нами паразита.

Действительно, гельминты оказались идентичными *Bothriocephalus gowkongensis*, описанному (6) из кишечника сеголетков белого амура из окрестностей Кантона. В 1956 г. была опубликована работа (7), в которой авторы сообщают об интересных и важных исследованиях по распространению и биологии *Bothriocephalus gowkongensis*, выполненных ими в заселенных молодью белого амура прудах рыбопитомников трех районов провинции Квантунь.

По материалам двух упомянутых работ наши представления о *B. gowkongensis* вкратце сводятся к следующему.

Паразит очень сильно заражает молодь белого амура в достаточно удаленных друг от друга прудовых хозяйствах Южного и Северо-Восточного

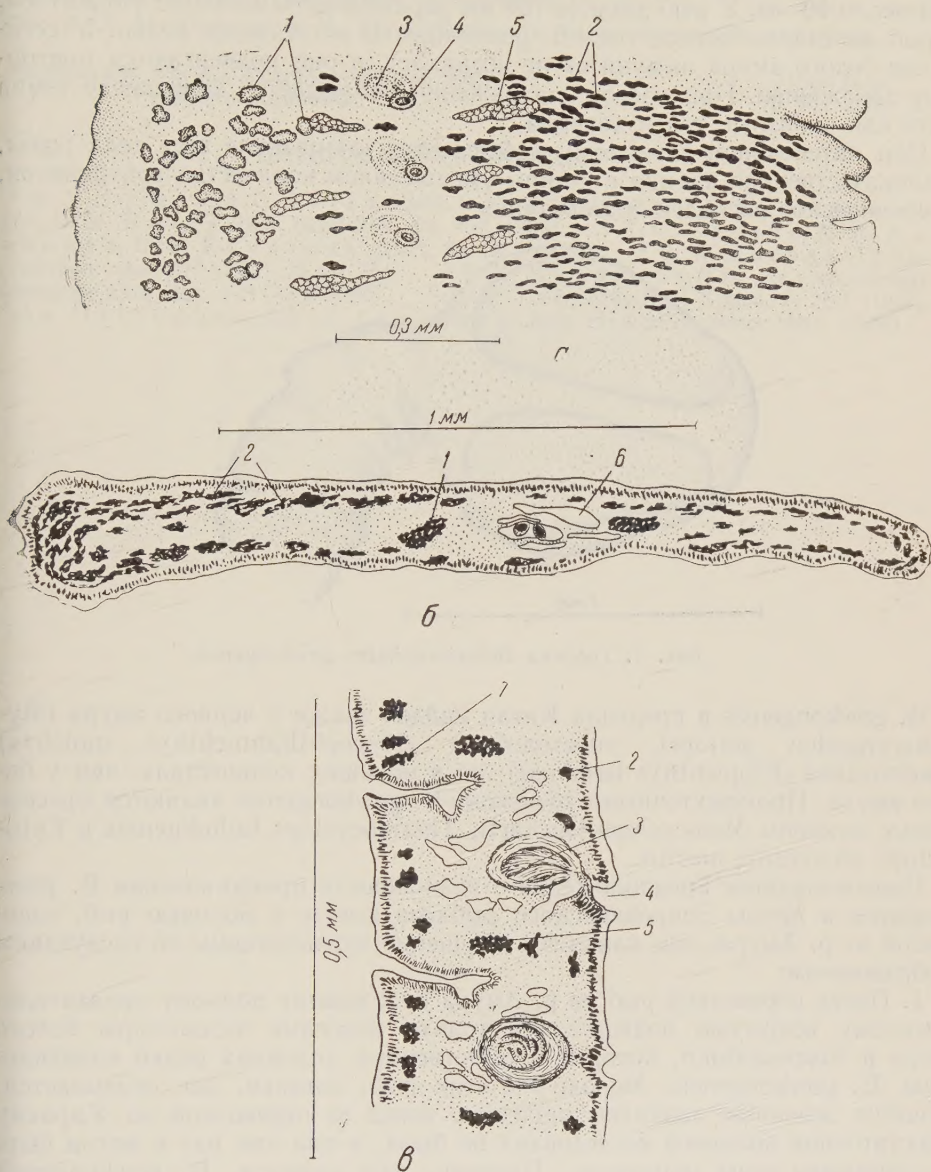


Рис. 1. *Bothriocephalus gowkongensis*. а — тотальный препарат стробилы (на рисунке слева не изображены желточники, справа — семенники); б — поперечный срез стробилы; в — сагиттальный срез: 1 — семенники, 2 — желточники, 3 — bursa cirri, 4 — половое отверстие, 5 — яичник, 6 — матка, 7 — отверстие матки

Китая. Размножаясь в большом количестве, он вызывает высокую смертность белого амура в рыбопитомниках. Так, средняя экстенсивность заражения сеголетков белого амура в семи прудах рыбопитомника Чиучанг (провинция Квантунь) достигает 57,6%. По материалам обследования 3037 молодых амуров из 30 прудов трех районов Чиучанга установлено, что зараженность молоди амура колеблется от 20 до 100%. Интенсивность за-

ражения при этом может быть очень высокой и достигать 457 экземпляров червей в одном сеголетке.

Гибель молоди белого амура, инвазированной *B. gowkongensis*, зимой достигает 90%. Наибольшая смертность наблюдается у белых амуров длиной около 80 мм. У рыб длиной 100 мм зараженность начинает снижаться. У рыб же старше одного года *B. gowkongensis* встречается редко. У сеголетков белого амура иммунитет не возникает, и они подвергаются повторному заражению. При массовом заражении наблюдается замедление темпа роста как паразита, так и хозяина.

При интенсивном заражении наблюдается: а) падение веса тела рыбы, б) злокачественная анемия с резким уменьшением количества эритроцитов, в) хроническое воспаление кишечника.

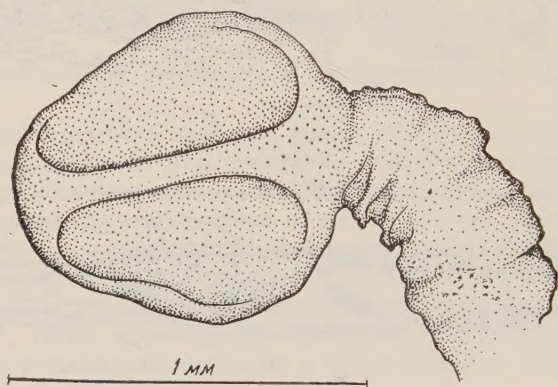


Рис. 2. Головка *Bothriocephalus gowkongensis*

*B. gowkongensis* в пределах Китая найден также у черного амура (*Mylopharyngodon aetioops*), толстолобика (*Hypophthalmichthys molitrix*) и желтощека (*Elopichthys bambusa*), но в меньших количествах, чем у белого амура. Промежуточными хозяевами *B. gowkongensis* являются пресноводные циклопы *Mesocyclops leuckarti*, *Thermocyclops taihokuensis* и *Ectocyclops phaleratus medius*.

Первоначальное предположение о возможности проникновения *B. gowkongensis* в пруды Здоровковского рыбхоза вместе с молодью рыб, завезенной из р. Амура, нам кажется совершенно справедливым по следующим соображениям:

1. Перед перевозкой рыб из р. Амура на Украину полному паразитологическому вскрытию подвергались только взрослые экземпляры белого амура и толстолобики, которые в естественных условиях редко инвазируются *B. gowkongensis*. Молодь же этих рыб, которая, как оказывается, является основным хозяином паразита, перед ее перевозкой на Украину с достаточной полнотой исследована не была, а она как раз и могла быть инвазирована этим паразитом. Поэтому, нам кажется, *B. gowkongensis* и не был до сих пор обнаружен у рыб р. Амура.

2. В прудах Киевской обл. имеются два из промежуточных хозяев *B. gowkongensis*. Из них *Mesocyclops leuckarti* является обычной, часто встречающейся в прудах формой, а *Ectocyclops phaleratus* представлен несколько реже.

Интересно отметить, что в прудах принадлежащего Украинскому институту рыбного хозяйства экспериментального хозяйства «Нивки», где выращиваются белые амур и толстолобики, завезенные в возрасте более одного года, *B. gowkongensis* у карпов не обнаружен.

Таким образом, паразит дальневосточных рыб *B. gowkongensis* способен паразитировать также и в кишечнике молодого карпа (*Cyprinus carpio*) в условиях прудхозов УССР.

Для устранения возможности завоза различных паразитов, в том числе *V. gowkongensis*, необходимо более тщательно выполнять все требования профилактики при перевозке рыб из Амура.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую и искреннюю благодарность Ю. К. Петрушевскому за постоянную помощь и интерес к моей работе и О. Н. Бауеру и М. Н. Дубининой за определение паразита.

Украинский научно-исследовательский институт  
рыбного хозяйства

Поступило  
10 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Догель, А. С. Лутга, Рыбн. хоз., № 12 (1937). <sup>2</sup> Г. К. Петрушевич, О. Н. Бауер, Изв. ВНИОРХ, 23, 259 (1953). <sup>3</sup> А. С. Чечина, М. А. Мавицкая, Н. Э. Кононова, ДАН, 88, № 1 (1953). <sup>4</sup> В. А. Догель, Тр. Соц. икhtiол. ком. АН СССР, № 4 (1954). <sup>5</sup> Т. К. Михайлов, Тез. докл. совещания болезням рыб, Изд. АН СССР, 1957. <sup>6</sup> L. S. Yen, Acta Zool. Sinica, 7, № 1 (1955). Liao Hsiang-hua, Shin Leu-chang, Acta Hydrobiol. Sinica, № 2 (1956).

